

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Investigação de Alguns Parâmetros  
Operacionais e de Rejuvenescimento na  
Performance do Processo de Osmose Reversa**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Gabriela Marques dos Ramos Vargas

**Porto Alegre**

**2003**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Investigação de Alguns Parâmetros  
Operacionais e de Rejuvenescimento na  
Performance do Processo de Osmose Reversa**

Gabriela Marques dos Ramos Vargas

Dissertação de Mestrado apresentada como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia

Área de concentração: Fenômenos de Transporte  
e Operações Unitárias

**Orientadoras:**

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Isabel Cristina Tessaro**

**Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Keiko Wada**

**Porto Alegre**

**2003**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Investigação de Alguns Parâmetros Operacionais e de Rejuvenescimento na Performance do Processo de Osmose Reversa*, elaborada por Gabriela Marques dos Ramos Vargas, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

---

Prof. Dr. Sérgio João de Luca

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Mariliz Gutterres. Soares

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Talita Furlanetto Mendes

## Agradecimentos

A Deus, pela iluminação dos meus caminhos e pela força para percorrê-los.

À minha filha, Ana Carolina, que pela simples existência me dá forças para superar todos os obstáculos e ao Adriano, pelo apoio emocional e por conseguir suportar minha ausência durante o desenvolvimento do mestrado, principalmente na fase final.

Aos meus pais, que mesmo longe estão sempre presentes torcendo pelo meu sucesso.

Às professoras Isabel Cristina Tessaro e Keiko Wada pelo apoio, incentivo e principalmente pela dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade.

Ao João Batista pelos conhecimentos passados no desenvolvimento deste trabalho.

Aos bolsistas Tais S. Marcon e Alexandre Martins pelo auxílio profissional e amizade.

Ao Guilherme Azambuja pela amizade e auxílio enquanto estagiário da Copesul.

A COPESUL pela oportunidade de realização da parceria para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos os amigos do mestrado pelo apoio e principalmente pela amizade que tornaram a realização deste trabalho muito mais fácil e prazerosa.

E um agradecimento muito especial à Sirley Garcia Secchi por todo apoio dado durante o desenvolvimento do trabalho. Sem você talvez não fosse possível.

## Resumo

O presente trabalho está dividido em três etapas distintas: estudo de parâmetros que afetam o processo de rejuvenescimento de membranas de osmose reversa (OR), análise da influência do pH e da temperatura na performance da membrana e estudo do efeito das cloraminas nas membranas de poliamida (PA).

Os experimentos foram realizados em uma unidade de OR de bancada que pode operar com dois tipos de módulos: um para membrana plana e outro para membrana em espiral. A performance das membranas foi avaliada medindo-se a retenção e o fluxo de permeado, utilizando-se soluções contendo 2000 ppm de NaCl e, também, água de alimentação de um sistema de OR industrial.

Com o objetivo de aplicar o processo de rejuvenescimento na unidade de OR industrial, estudou-se o efeito da vazão de alimentação da solução de ácido tânico e o estado de limpeza das membranas na eficiência do rejuvenescimento. Os resultados experimentais mostraram que tanto a vazão de alimentação como a limpeza das membranas são parâmetros importantes. Em vazões maiores da solução de ácido tânico, observou-se um aumento maior na retenção de sais após o processo de rejuvenescimento. Nas membranas que não foram adequadamente limpas, a eficiência do rejuvenescimento foi baixa.

O estudo do pH e da temperatura foi feito para avaliar a influência destes fatores na quantidade e qualidade do permeado. A temperatura foi estudada por se tratar de um parâmetro não controlado na indústria, variando de acordo com as condições climáticas locais. A faixa de temperatura investigada foi de 11,5 a 40 °C. O pH foi estudado porque em alguns sistemas industriais são adicionados produtos químicos na corrente de alimentação da OR com o objetivo de tornar o meio menos propício à corrosão. A faixa de pH estudada foi de 5 a 10. Os resultados obtidos mostraram que a temperatura e o pH são parâmetros que devem ser controlados e otimizados nos sistemas de OR, pois atuam diretamente na performance das membranas. A queda da temperatura diminuiu o fluxo de permeado em até três vezes

e o seu aumento acarretou uma diminuição na retenção de até 8 % em temperatura de 40°. A mudança no pH acarretou mudanças diferentes na performance da membrana, dependendo da solução utilizada.

A terceira etapa foi realizada para avaliar o efeito das cloraminas nas membranas de PA. Nesta etapa, foi desenvolvida uma técnica para obtenção de soluções ricas em monoclорaminas, isentas de cloro livre. Também foram realizados testes onde a membrana foi submetida ao contato com a solução de cloraminas. Os resultados obtidos, em relação à retenção e ao fluxo de permeado não permitem conclusões precisas, portanto mais experimentos são necessários.

Embora os resultados em relação ao poder oxidante das monoclорaminas sobre as membranas de PA não sejam conclusivos, a metodologia desenvolvida para obtenção das soluções de cloraminas nos experimentos mostrou ser a mais adequada para a continuidade dos estudos.

Não foram encontrados na literatura métodos exatos para determinação de cloro livre e cloro combinado em soluções concentradas, portanto o método de análise escolhido foi o método DPD colorimétrico. Apesar deste método apresentar interferências na leitura do cloro livre, o fato de não ter havido degradação das membranas evidencia a inexistência de cloro livre nas soluções preparadas.

## Abstract

This work is divided in (i) studies of some parameters that could affect the rejuvenation process of reverse osmosis (RO) membranes; (ii) analysis of the influence of pH and temperature on the membrane performance and (iii) studies about how the presence of chloramines can change the characteristics of the polyamide (PA) membranes.

Experiments were carried out in a laboratory scale RO system, which has two exchangeable membrane modules, one flat sheet, and the other a spiral wound. Membrane performance were evaluated analyzing NaCl retention, using solutions of 2000 ppm of NaCl, and RO industrial feed water supplied.

In order to use the rejuvenation technique in a industrial RO plant the influence of feed flow rate and the membrane cleaning conditions on its efficiency were investigated. It was found that for higher feed flow rates the retention recovery was better. Also, it was observed that if the membranes were not appropriately cleaned the rejuvenation efficiency was very low.

The influence of pH and temperature on permeate quality and quantity was studied. Temperature in the industrial RO plant changes according to the local climatic conditions. The temperature was in the range of 11,5 to 40 °C. Also, pH can vary during the RO process due to addition of some chemicals to the feed stream to make it less suitable to corrosion. The pH was in the range of 5 to 10. From the results obtained it was noted that temperature and pH should be controlled and optimized to get a better performance in the RO unit.

Finally, a methodology was developed to evaluated the chloramines effect on the PA membranes. A technique to prepare monochloramines solution highly concentrated and without free chlorine was determined. Several experiments were performed in order to put the PA membrane in contact with the chloramines solution. After those experiments the changes in the performance of the membrane was

evaluated. From the results obtained until now is not possible to conclude precisely what happened, further studies should be done. Besides, the methodology developed to obtain chloramines solution in this work provides a basis for the continuity of this research.

Exact methods for determination of free chlorine and chloramines in concentrated solutions were not found in the literature, so the analysis method chosen was the colorimeter DPD method. Although this method presents interference in the free chlorine reading, membrane degradation haven't been founded. This fact evidences the absence of free chlorine in the prepared solutions.

# Sumário

<b>Resumo</b> .....	<b>vi</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>viii</b>
<b>Sumário</b> .....	<b>x</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	<b>4</b>
2.1 Processos de Separação por Membranas.....	4
2.1.1 A Membrana.....	7
2.2 Osmose Reversa .....	9
2.2.1 Membranas de OR.....	12
2.2.2 Módulos.....	13
2.2.2.1 Módulos em Espiral.....	15
2.2.3 Fatores que Afetam a Eficiência da OR.....	15
2.2.4 Pré-Tratamento da Corrente de Alimentação de Sistemas de OR .....	18
2.3 Limpeza Química .....	21
2.4 Rejuvenescimento .....	23
2.4.1 O Ácido Tânico .....	25
2.5 Cloração e Formação das Cloraminas.....	26
<b>Materiais e Métodos</b> .....	<b>35</b>
3.1 Membranas.....	35
3.2 Produtos Químicos .....	36
3.3 Sistema de OR.....	37
3.4 Métodos Analíticos .....	41
3.4.1 Análise da Condutividade Elétrica.....	41
3.4.2 Medidas de pH.....	41
3.4.3 Análise da Concentração de NaCl.....	41
3.4.4 Determinação das Concentrações de Cloro Livre e Cloro Combinado .....	43
3.4.5 Curva de Calibração para Cloro Livre e Combinado.....	44
3.4.6 Cálculo Estimado do Erro Experimental.....	45
<b>Descrição do Processo de OR industrial</b> .....	<b>47</b>
4.1 Pré-Tratamento.....	47
4.2 Sistema de Osmose Reversa.....	49
4.3 Pós-Tratamento .....	50
4.4 Limpeza Química das Membranas de OR.....	51
<b>Estudo do Efeito da Vazão de Alimentação e da Limpeza das Membranas no Processo de Rejuvenescimento</b> .....	<b>52</b>
5.1 Metodologia Experimental.....	52

5.1.1 Análise da Performance das Membranas.....	54
5.2 Resultados e Discussões.....	54
5.2.1 Efeito da Vazão de alimentação.....	55
5.2.2 Teste de Rejuvenescimento na Unidade de OR Industrial.....	56
5.2.3 Influência da limpeza da membrana.....	57
<b>Análise do Efeito do pH e da Temperatura na Retenção de Sais e no Fluxo de Permeado.....</b>	<b>63</b>
6.1 Metodologia Experimental.....	63
6.2 Resultados e Discussões.....	64
6.2.1 Influência do pH na retenção de sais pela membrana .....	64
6.2.2 Influência da Temperatura no Fluxo de Permeado e na Retenção de Sais pela Membrana .....	66
<b>Estudo do Efeito das Cloraminas nas Membranas de OR de PA.....</b>	<b>69</b>
7.1 Metodologia Experimental.....	69
7.1.1 Desenvolvimento de uma Metodologia para Obtenção de Soluções Ricas em Monocloraminas.....	69
7.1.1.1 Metodologia para Preparo das Soluções de Monocloraminas .....	70
7.1.1.2 Escolha de um método de análise para a concentração das cloraminas .....	70
7.1.1.3 Escolha das concentrações de reagentes ótimas para obtenção de uma solução rica em monocloraminas.....	70
7.1.2 Estudo do Efeito das Cloraminas nas Membranas de PA de OR.....	71
7.1.3 Análise da Performance das Membranas Antes e Depois da Passagem da Solução de Cloraminas.....	73
7.2 Resultados e Discussões.....	73
7.2.1 Desenvolvimento de uma Metodologia para Obtenção de Soluções Ricas em Monocloraminas.....	74
7.2.1.1 Escolha de um Método de Análise da Concentração das Cloraminas .....	74
7.2.1.2 Escolha das Concentrações Ótimas de Reagentes.....	76
7.2.2 Estudo do Efeito das Cloraminas nas Membranas de OR.....	80
7.2.2.1 Teste do Efeito da Solução de Cloraminas sobre a Membrana de PA em Banho – Experimento 4.1.....	81
7.2.3 Testes para Avaliar o Efeito da Solução de Cloraminas sobre as Membranas de PA no sistema de OR em Operação.....	83
7.2.3.1 Experimento 4.3 .....	84
7.2.3.2 Experimento 4.4 .....	86
7.2.3.3 Experimento 4.5 .....	88
7.2.3.4 Experimento 4.6 .....	90
<b>Conclusões e Sugestões .....</b>	<b>94</b>
8.1 Conclusões .....	94
8.2 Sugestões.....	96
<b>Bibliografia .....</b>	<b>98</b>

<b>Operação do Sistema de OR em Bancada .....</b>	<b>103</b>
<b>Dados Experimentais .....</b>	<b>105</b>
<b>Dados dos Fabricantes Sobre as Membranas .....</b>	<b>139</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>xiii</b>
<b>Lista de Símbolos e Abreviaturas.....</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas.....</b>	<b>xvi</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.2:</b> Representação esquemática dos tipos de membranas quanto à estrutura.....	8
<b>Figura 2.3:</b> Representação esquemática do fluxo osmótico, equilíbrio osmótico e osmose reversa. ....	9
<b>Figura 2.4:</b> Desenho esquemático da estrutura de um módulo em espiral. FONTE: HO e SIRKAR, 1992.....	15
<b>Figura 2.5:</b> Representação esquemática da polarização por concentração na superfície de uma membrana de OR. ....	16
<b>Figura 2.6:</b> Rearranjo de Orton na cloração de uma estrutura de poliamida. ....	20
<b>Figura 2.8:</b> Cloro residual para uma água contendo nitrogênio amoniacal. ....	28
<b>Figura 2.9:</b> Distribuição das monocloraminas e dicloraminas com relação ao pH. Curva A= Fair et al., 1966. Razão $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ em massa 5:1; curva B= Palin, 1950, $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ 5:1; curva C = Baker, 1959, $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ 4:1; curva D = Chapin, 1929 $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ : excesso de amônia; curva E = Kelly e Anderson, 1960, $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ 2:1.....	30
<b>Figura 3.1:</b> Esquema do sistema de OR de bancada. ....	37
<b>Figura 3.2:</b> Fotografia do equipamento do sistema de OR, com módulo para membrana plana. ....	38
<b>Figura 3.3:</b> Fotografia do equipamento do sistema de OR, com módulo para membrana em espiral. ....	38
<b>Figura 3.4:</b> Vista superior do módulo para membrana plana.....	39
<b>Figura 3.5:</b> Vista lateral do módulo para membrana plana.....	40
<b>Figura 3.6:</b> Curva de calibração da concentração de NaCl <i>versus</i> condutividade elétrica, para a faixa de 0,2 a 20 ppm de NaCl à 25°C.....	42
<b>Figura 3.7:</b> Curva de calibração da concentração de NaCl <i>versus</i> condutividade elétrica, para a faixa de 20 a 300 ppm a 25° C.....	43
<b>Figura 3.8:</b> Curva de calibração da concentração de NaCl <i>versus</i> condutividade elétrica, para a faixa de 300 a 2000 ppm à 25 °C.....	43
<b>Figura 3.9:</b> Curva da absorbância <i>versus</i> concentração de $\text{Cl}_2$ (ppm). ....	45
<b>Figura 4.1:</b> Esquema do pré-tratamento da água que alimenta o sistema de OR industrial. ....	47
<b>Figura 4.2:</b> Representação dos estágios do processo de osmose reversa industrial.....	49
<b>Figura 4.3:</b> Esquema do pós-tratamento da água que deixa a unidade de OR industrial. ....	50
<b>Figura 5.1:</b> Retenção de NaCl antes e após o rejuvenescimento para cada vazão de alimentação testada. ....	56
<b>Figura 5.2:</b> Comparação entre a retenção de NaCl antes e após o processo de rejuvenescimento da membrana industrial sem limpeza química prévia.....	59
<b>Figura 5.3:</b> Comparação entre a retenção de sais da solução de alimentação da OR industrial antes e após o processo de rejuvenescimento da membrana sem limpeza química prévia. ....	59
<b>Figura 5.4:</b> Retenção de NaCl da membrana antes e depois da limpeza química e depois do rejuvenescimento com a membrana limpa.....	60

<b>Figura 5.5:</b> Comparação entre os resultados de retenção de NaCl antes e após o rejuvenescimento de uma membrana suja e de uma membrana após lavagem química.....	61
<b>Figura 5.6:</b> Resultados obtidos nos experimentos de rejuvenescimento realizados no trabalho de SILVA, 2001.....	62
<b>Figura 6.1:</b> Retenção da membrana em diferentes valores de pH, usando uma solução de NaCl a 2000 ppm.....	65
<b>Figura 6.2:</b> Retenção da membrana em diferentes valores de pH, usando uma solução de alimentação de OR industrial. ....	66
<b>Figura 6.3:</b> Variação do fluxo de permeado com a temperatura na pressão de 11,77 bar.....	67
<b>Figura 6.4:</b> Influência da temperatura na retenção de NaCl pela membrana de OR, na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar.....	68
<b>Figura 7.1:</b> Concentração de monocloraminas em função da concentração de bissulfito de sódio.....	79
<b>Figura 7.2:</b> Concentração de cloro livre em função da concentração de bissulfito de sódio. ....	79
<b>Figura 7.3:</b> Comparação entre a retenção de NaCl das membranas após contato com solução de cloraminas por 24, 48 e 72 horas e de uma membrana nova.....	81
<b>Figura 7.4:</b> Comparação entre o fluxo de permeado das membranas após contato com solução de cloraminas por 24, 48 e 72 horas e de uma membrana nova.....	82
<b>Figura 7.5:</b> Variação da concentração das monocloraminas nas duas soluções preparadas durante o experimento.....	85
<b>Figura 7.6:</b> Retenção de NaCl pela membrana antes e após o contato com a solução de monocloraminas no sistema de OR. ....	85
<b>Figura 7.7:</b> Fluxo permeado antes e após o contato com a solução de monocloraminas no sistema de OR. ....	86
<b>Figura 7.8:</b> Variação da concentração das monocloraminas durante o experimento 4.4. ....	86
<b>Figura 7.9:</b> Retenção de NaCl antes e depois do experimento com as cloraminas no sistema de OR.....	87
<b>Figura 7.10:</b> Fluxo permeado antes e depois dos experimentos com as cloraminas no sistema de OR.....	88
<b>Figura 7.11:</b> Variação da concentração de monocloraminas ao longo dos quatro dias de experimento.....	89
<b>Figura 7.12:</b> Retenção de NaCl antes e depois do contato com a solução de cloraminas no módulo de OR.....	90
<b>Figura 7.13:</b> Fluxo de permeado antes após o contato com a solução de cloraminas no módulo de OR. ....	90
<b>Figura 7.14:</b> Variação da concentração das monocloraminas ao longo dos três dias de teste do experimento 4.8.....	91
<b>Figura 7.15:</b> Retenção de NaCl antes e após o contato da membrana com a solução de cloraminas.....	92
<b>Figura 7.16:</b> Fluxo de permeado antes e após o contato da membrana com a solução de cloraminas. ....	92

## Lista de Símbolos e Abreviaturas

A	Coeficiente fenomenológico
Ar	Área superficial da membrana
AC	Acetato de celulose
ACM1	Membrana de poliamida de osmose reversa TRISEP ACM1-TSA
BW30	Membrana de poliamida de osmose reversa FILMTEC BW30-2514
$C_F$	Concentração do soluto na corrente de alimentação ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
$C_i$	Concentração molar do soluto i ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$C_P$	Concentração do soluto na corrente de permeado ( $\text{kg.m}^{-3}$ )
D	Diálise
DPD	N, N- diethyl – p - phenylenediamine
$dX/dz$	Força motriz
ED	Eletrodiálise
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
ETA	Estação de tratamento de água
J	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ )
$K_s$	Coeficiente de permeabilidade da membrana para o sal ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-1}$ )
$k_w$	Coeficiente de permeabilidade da membrana pela água ( $\text{m}^3.\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}$ )
LSS	Lauril sulfato de sódio
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
NTU	Unidade nefelométrica de turbidez
OR	Osmose reversa
PA	Poliamida
ppm	Partes por milhão ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
PSM	Processo de Separação por Membranas
PV	Pervaporação
$Q_s$	Vazão de sal através da membrana ( $\text{kg.s}^{-1}$ )
$Q_w$	Vazão de água através da membrana ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
R	Constante dos gases ideais ( $\text{J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
Re	Retenção (%)
SDI	Índice de sedimentação de colóides
T	Temperatura (K)
TFC	“Thin film composit”
THM	Trihalometanos
UF	Ultrafiltração
$\Delta P$	Diferença de pressão através da membrana (Pa)
$\Delta \pi$	Diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa)
$\ell$	Espessura da membrana (m)
$v_i$	Número de íons formados na solução

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> Principais PSM e suas forças motrizes.....	7
<b>Tabela 2.2:</b> Concentração de cloro e faixa de pH aceitáveis para membranas de OR (HO e SIRKAR, 1992).....	19
<b>Tabela 2.3:</b> Vantagens e desvantagens de quatro desinfetantes.....	32
<b>Tabela 2.4:</b> Principais características das cloraminas.....	33
<b>Tabela 3.1:</b> Características operacionais das membranas.....	36
<b>Tabela 3.2:</b> Dados obtidos para a construção da curva de calibração da condutividade elétrica <i>versus</i> concentração de NaCl a 25°C.....	42
<b>Tabela 3.3:</b> Dados para obtenção da curva de calibração da absorbância <i>versus</i> concentração de $Cl_2$ .....	44
<b>Tabela 5.1:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas em cada etapa dos experimentos que testaram a influência das vazões de alimentação da solução de ácido tânico no processo de rejuvenescimento.....	55
<b>Tabela 5.2:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas em cada etapa dos experimentos que testaram o efeito do rejuvenescimento nas membranas sem lavagem química prévia.....	58
<b>Tabela 5.3:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas no experimento que testou o efeito do rejuvenescimento nas membranas após lavagem química.....	60
<b>Tabela 6.1:</b> Valores médios de retenção e fluxo de permeado obtidos nos experimentos de variação de pH para solução padrão e industrial.....	65
<b>Tabela 7.1:</b> Resumo das condições experimentais dos experimentos 4.4 a 4.7.....	73
<b>Tabela 7.2:</b> Resultados obtidos a partir do teste para avaliar o método DPD titulométrico.....	75
<b>Tabela 7.3:</b> Resultados obtidos a partir do teste para avaliar o método DPD colorimétrico.....	76
<b>Tabela 7.4:</b> Concentração de cloraminas e cloro livre para diferentes quantidades de reagentes, experimentos 3.3 a 3.16.....	77
<b>Tabela 7.5:</b> Comparação entre a retenção de NaCl e o fluxo de permeado após 24, 48 e 72 horas de contato com solução de cloraminas e uma membrana nova.....	81
<b>Tabela 7.6:</b> Concentração dos reagentes e dos produtos para as soluções utilizadas nos experimentos 4.3 a 4.6.....	83
<b>Tabela 7.7:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas do experimento 4.3.....	84
<b>Tabela 7.8:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas para o experimento 4.4.....	87
<b>Tabela 7.9:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas do experimento 4.5.....	89
<b>Tabela 7.10:</b> Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas do experimento 4.6.....	92
<b>Tabela B.1:</b> Experimento 1.1, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl antes do rejuvenescimento.....	105
<b>Tabela B.2:</b> Experimento 1.1, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl depois do rejuvenescimento com vazão de ácido tânico de $1,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .....	105

<b>Tabela B.3:</b> Experimento 1.2, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl antes do rejuvenescimento. ....	106
<b>Tabela B.4:</b> Experimento 1.2, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl depois do rejuvenescimento com vazão de ácido tânico de $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . ....	106
<b>Tabela B.5:</b> Experimento 1.3, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	106
<b>Tabela B.6:</b> Experimento 1.3, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl após rejuvenescimento com ácido tânico. ....	107
<b>Tabela B.7:</b> Experimento 1.4, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução de alimentação da OR industrial. ....	107
<b>Tabela B.8:</b> Experimento 1.4, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução de alimentação da OR industrial após rejuvenescimento com ácido tânico. ....	108
<b>Tabela B.9:</b> Experimento 1.5, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	108
<b>Tabela B.10:</b> Experimento 1.5, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl após limpeza química das membranas. ....	109
<b>Tabela B.11:</b> Experimento 1.5, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl após rejuvenescimento das membranas com ácido tânico. ....	109
<b>Tabela B.12:</b> Experimento 2.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl em pH 5. ....	110
<b>Tabela B.13:</b> Experimento 2.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl em pH 7. ....	110
<b>Tabela B.14:</b> Experimento 2.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl em pH 10. ....	111
<b>Tabela B.15:</b> Experimento 2.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução de alimentação da OR industrial em pH 5. ....	111
<b>Tabela B.16:</b> Experimento 2.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução de alimentação da OR industrial em pH 7. ....	112
<b>Tabela B.17:</b> Experimento 2.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução de alimentação da OR industrial em pH 10. ....	112
<b>Tabela B.18:</b> Experimento 2.3, medidas de fluxo de permeado na faixa de temperatura de 11,5 a 35°C, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	113
<b>Tabela B.19:</b> Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 18,5° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	113
<b>Tabela B.20:</b> Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 20° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	114
<b>Tabela B.21:</b> Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 25° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	114
<b>Tabela B.22:</b> Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 30° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	115

<b>Tabela B.23:</b> Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 35° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	115
<b>Tabela B.24:</b> Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 40° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	116
<b>Tabela B.25:</b> Experimento 3.1, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado pelo método DPD titulométrico.....	116
<b>Tabela B.26:</b> Experimento 3.2, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado pelo método DPD colorimétrico.....	117
<b>Tabela B.27:</b> Experimento 3.3, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 100 ppm de hipoclorito de sódio e 90,7 ppm de cloreto de amônio.....	117
<b>Tabela B.28:</b> Experimento 3.4, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 100 ppm de hipoclorito de sódio e 107 ppm de cloreto de amônio.....	117
<b>Tabela B.29:</b> Experimento 3.5, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 100 ppm de hipoclorito de sódio, 90,7 ppm de cloreto de amônio e 10 ppm de bissulfito de sódio.....	118
<b>Tabela B.30:</b> Experimento 3.6, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio, 70 ppm de bissulfito de sódio.....	118
<b>Tabela B.31:</b> Experimento 3.7, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio e 635 ppm de cloreto de amônio.....	119
<b>Tabela B.32:</b> Experimento 3.8, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 10 ppm de bissulfito de sódio.....	119
<b>Tabela B.33:</b> Experimento 3.9, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 50 ppm de bissulfito de sódio.....	120
<b>Tabela B.34:</b> Experimento 3.10, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 100 ppm de bissulfito de sódio.....	120
<b>Tabela B.35:</b> Experimento 3.11, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 200 ppm de bissulfito de sódio.....	120
<b>Tabela B.36:</b> Experimento 3.12, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 300 ppm de bissulfito de sódio.....	121
<b>Tabela B.37:</b> Experimento 3.13, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 350 ppm de bissulfito de sódio.....	121
<b>Tabela B.38:</b> Experimento 3.14, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 400 ppm de bissulfito de sódio.....	121

<b>Tabela B.39:</b> Experimento 3.15, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 3500 ppm de hipoclorito de sódio, 3200 ppm de cloreto de amônio e 1500 ppm de bissulfito de sódio. ....	122
<b>Tabela B.40:</b> Experimento 3.16, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 3500 ppm de hipoclorito de sódio, 3200 ppm de cloreto. ....	122
<b>Tabela B.41:</b> Experimento 3.17, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 3500 ppm de hipoclorito de sódio, 3200 ppm de cloreto e 300 bissulfito de sódio. ....	122
<b>Tabela B.42:</b> Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	123
<b>Tabela B. 43:</b> Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 depois de 24 horas em contato com a solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	123
<b>Tabela B. 44:</b> Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 depois de 48 horas em contato com a solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	123
<b>Tabela B. 45:</b> Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 depois de 72 horas em contato com a solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	124
<b>Tabela B.46:</b> Experimento 4.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	124
<b>Tabela B.47:</b> Experimento 4.2, avaliação da membrana ACM1 após contato com solução de hipoclorito de sódio a 500 ppm utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	124
<b>Tabela B.48:</b> Experimento 4.3, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	125
<b>Tabela B.49:</b> Experimento 4.3, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	125
<b>Tabela B.50:</b> Experimento 4.3, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o experimento. ....	126
<b>Tabela B.51:</b> Experimento 4.4, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	126
<b>Tabela B.52:</b> Experimento 4.4, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com a solução de cloraminas, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	127
<b>Tabela B.53:</b> Experimento 4.4, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o primeiro dia de experimento. ....	128
<b>Tabela B.54:</b> Experimento 4.4, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o segundo dia de experimento. ....	129
<b>Tabela B.55:</b> Experimento 4.4, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o terceiro dia de experimento. ....	130
<b>Tabela B.56:</b> Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o quarto dia de experimento. ....	131
<b>Tabela B.57:</b> Experimento 4.5, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	131

<b>Tabela B.58:</b> Experimento 4.5, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com a solução de cloraminas, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	132
<b>Tabela B.59:</b> Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o primeiro dia de experimento.....	133
<b>Tabela B.60:</b> Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o segundo dia de experimento. ....	134
<b>Tabela B.61:</b> Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o terceiro dia de experimento. ....	134
<b>Tabela B.62:</b> Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o quarto dia de experimento. ....	135
<b>Tabela B.63:</b> Experimento 4.6, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.....	135
<b>Tabela B.64:</b> Experimento 4.6, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com a solução de cloraminas, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. ....	135
<b>Tabela B.65:</b> Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o primeiro dia de experimento.....	136
<b>Tabela B.66:</b> Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o segundo dia de experimento. ....	137
<b>Tabela B.67:</b> Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o terceiro dia de experimento. ....	138

# Capítulo 1

## Introdução

Os processos de separação por membranas (PSM) são relativamente novos quando comparados aos processos convencionais como destilação, extração, absorção e outros. O uso desses métodos de separação estão crescendo cada vez mais dentro das indústrias por apresentarem muitas vantagens em relação aos métodos convencionais: gastam menos energia, geram menos efluentes, ocupam menos espaço físico, são fáceis de operar, etc. Por isso, alguns PSM têm o seu uso industrial já consagrado, como é o caso da microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa.

O fato de serem processos relativamente novos faz com que muitos fenômenos relacionados com os PSM ainda sejam desconhecidos, deixando um vasto campo de pesquisa aberto, estimulando a curiosidade científica. Além disso, pelo fato de ser uma operação unitária de uso industrial, há diferentes desafios a serem vencidos de modo a tornar o processo cada vez mais eficiente e ao mesmo tempo econômico.

Dentre os PSM, a osmose reversa (OR) tem grande aplicação em indústrias que necessitam separar sais dissolvidos da água. Entre estas indústrias, encontram-se as que produzem água para caldeiras para gerar vapores de superalta pressão. A osmose reversa está se tornando cada vez mais presente nestas indústrias, substituindo métodos convencionais como as resinas de troca iônica.

Porém, existem muitos problemas enfrentados por indústrias que utilizam a OR. A membrana, que é o “coração” de todos os PSM, é sensível a muitos agentes comuns em águas de abastecimento. A membrana de OR, particularmente, é feita de materiais sensíveis a agentes oxidantes, temperatura, pH, etc. A maioria das pesquisas no campo da OR se insere no contexto de aumentar a vida útil da membrana, prolongando as suas características de retenção de sais e fluxo de permeado.

Este é o cenário onde se desenvolve o presente trabalho: de um lado o desafio tecnológico e das indústrias usuárias do processo, e de outro a curiosidade científica.

No Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) do Programa de Pós Graduação de Engenharia Química (PPGEQ) são desenvolvidos diversos trabalhos de pesquisas, entre os quais se insere a presente dissertação.

O problema industrial é sempre estimulante do ponto de vista da experiência profissional de um Engenheiro Químico. Justamente tentando buscar a solução para diferentes problemas enfrentados pela indústria parceira, o presente trabalho tem três segmentos bem distintos que são: estudos de parâmetros que afetam o processo de rejuvenescimento das membranas de OR de poliamida (PA), estudo do efeito do pH e da temperatura na performance da membrana e estudo do efeito das cloraminas nas membranas de OR de PA.

Foi escolhido este tema justamente por tratar-se da aplicação industrial da osmose reversa. Esse processo é principalmente empregado para tratamento de águas- assunto que é uma preocupação mundial na atualidade.

Em trabalhos anteriores, foram pesquisados métodos de rejuvenescimento das membranas, tentando assim, prolongar sua vida útil. Neste trabalho, estudou-se o efeito de variáveis como a vazão de alimentação da solução rejuvenescedora e a limpeza das membranas no processo de rejuvenescimento. Esta etapa foi desenvolvida com o objetivo de aplicar tais processos de rejuvenescimento na unidade de OR industrial.

Na segunda etapa, feito o estudo do pH e da temperatura para avaliar a influência destes fatores na quantidade e qualidade do permeado. A temperatura foi estudada por se tratar de um parâmetro não controlado na indústria, variando de acordo com as condições climáticas locais e o pH foi estudado a fim de investigar as mudanças que poderiam ocorrer na retenção de sais e no fluxo de permeado com seu aumento, já que em alguns sistemas industriais é adicionado hidróxido de sódio na corrente de alimentação da OR com o objetivo de tornar o meio menos propício à corrosão.

A terceira etapa foi realizada para avaliar o efeito do cloro combinado nas membranas de PA, já que esta substância não é controlada na entrada do sistema de OR industrial. Sabe-se que o cloro livre é um agente fortemente oxidante que degrada as membranas de PA, mesmo quando presente em baixas concentrações. Resolveu-se, então pesquisar o efeito das monocloraminas (cloro combinado) nas membranas. As monocloraminas estão presentes nas águas de abastecimento, pois elas se formam a partir da combinação do cloro com amônia. Esta etapa do trabalho foi dividida em duas fases. Na primeira fase, desenvolveu-se uma metodologia para obtenção de uma solução rica em monocloraminas e isentas de cloro livre para, na segunda fase, testar o efeito destas soluções nas membranas de OR de PA.

No Capítulo 2, são apresentados os fundamentos teóricos e uma revisão bibliográfica contendo um resumo das informações obtidas da literatura específica que servem de base para o desenvolvimento deste trabalho. Diferentes autores e pesquisadores são citados para

---

descrever os PSM, o processo de OR, a limpeza química e o rejuvenescimento das membranas de OR e, por fim, a formação das cloraminas. Estas informações estão dispostas de forma a conduzir a um entendimento teórico deste trabalho.

No Capítulo 3, estão descritos os materiais e os métodos analíticos utilizados no desenvolvimento do trabalho experimental. Este capítulo engloba as características das membranas utilizadas, os equipamentos, os produtos químicos e as análises realizadas.

No Capítulo 4, é apresentada uma descrição do sistema de OR industrial. Essa descrição engloba o pré e o pós-tratamento, os módulos industriais e o procedimento da lavagem química das membranas. O Capítulo 4 serviu para descrever as peculiaridades de uma planta industrial.

Tendo em vista que a presente dissertação é constituída por três trabalhos relativamente independentes, nos Capítulos 5, 6 e 7 são apresentados a metodologia experimental e os resultados e discussões de cada um dos trabalhos. Assim, o Capítulo 5 analisa a influência da vazão de alimentação do ácido tânico e da limpeza das membranas no processo de rejuvenescimento, o Capítulo 6, a influência do pH e da temperatura na retenção de sais e no fluxo de permeado e, finalmente, o Capítulo 7 apresenta a análise o efeito das cloraminas nas membranas de OR de PA.

No Capítulo 8 estão apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e as sugestões para trabalhos futuros.

## Capítulo 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será feita uma revisão da literatura para dar base aos assuntos pesquisados na dissertação. Primeiro são abordados os processos de separação por membranas, como um todo. Em seguida, descreve-se o processo de osmose reversa (OR) e aborda-se o processo de cloração de águas e a formação das cloraminas, que são os objetos de estudo deste trabalho.

#### 2.1 Processos de Separação por Membranas

Existem muitos processos de separação por membranas (PSM), baseados em diferentes princípios de separação ou mecanismos. Apesar destas diferenças, todos estes processos têm uma coisa em comum, a membrana.

CHERYAN, 1986, define filtração como a separação entre dois ou mais componentes de uma corrente fluida, onde estes componentes são partículas sólidas. Os PSM ampliam esta definição de filtração convencional para separações onde os solutos estão dissolvidos na corrente líquida e para separação de misturas de gases.

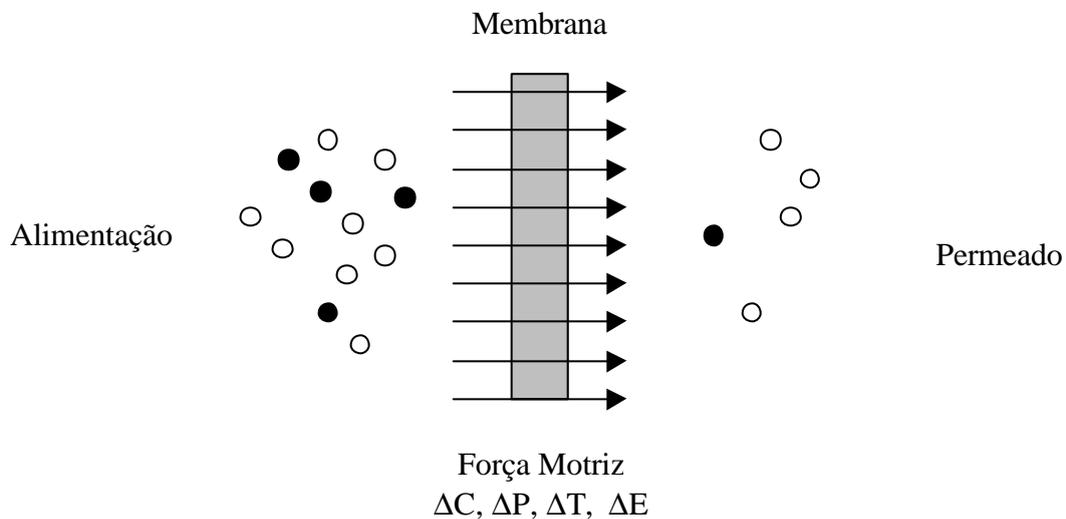
HO e SIRKAR, 1992, relatam que nos últimos 30 anos, tais processos têm sido extensamente adotados por diferentes indústrias. O uso em larga escala de separação por membranas tem substituído os processos de separação convencionais.

Os PSM representam operações destinadas a separar, concentrar ou purificar substâncias. Entre os diversos processos de separação, os PSM se destacam devido a um baixo consumo energético, sendo inclusive utilizados como meio alternativo para tratamento de efluentes gerados por processos industriais.

Outras características que favorecem o emprego destes processos de separação são: a simplicidade de operação, a facilidade de ampliação de escala, a possibilidade de operação em sistema contínuo ou em batelada, o pequeno espaço físico ocupado e a possibilidade de combinação com outros processos clássicos de separação.

Além disso, HO e SIRKAR, 1992, acrescentam que os sistemas de membranas são quase sempre modulares, simplificando os procedimentos de projeto e “scale up”.

A membrana é o “coração” de todos os PSM, de acordo com MULDER, 1996, e pode ser considerada como uma barreira seletiva ou uma interface entre duas fases. Uma representação esquemática da separação obtida pela membrana é dado na Figura 2.1, onde a passagem preferencial do componente representado pelo círculo branco é mostrada.



**Figura 2.1:** Representação esquemática de um sistema de duas fases separados por uma membrana ( $\Delta C$  = variação da concentração,  $\Delta P$  = variação da pressão,  $\Delta T$  = variação da temperatura,  $\Delta E$  = variação do potencial elétrico).

De acordo com HO e SIRKAR, 1992, a membrana é seletiva em relação a uma ou mais espécies. Algumas espécies passam preferencialmente através da membrana em relação às outras. O processo por membranas é, então, um processo de transferência seletivo e controlado de uma ou mais espécies de uma fase para a outra separadas pela membrana. A alimentação é separada em uma corrente que passa através da membrana, o permeado, e uma que não passa através da membrana, o rejeito ou concentrado.

Segundo MULDER, 1996, a seletividade da membrana, em relação à mistura é, normalmente, expressa em termos de retenção de soluto pela membrana. O soluto é parcialmente ou completamente retido, enquanto o solvente passa livremente através da membrana. A retenção é dada por:

$$Re = \frac{C_F - C_P}{C_F} = 1 - \frac{C_P}{C_F} \quad (2.1)$$

onde:

Re = retenção

$C_F$  = concentração do soluto na alimentação ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$C_P$  = Concentração do soluto no permeado ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

O transporte de uma dada espécie, através da membrana, ocorre devido à existência de uma força motriz. Esse transporte depende da morfologia da membrana e da força motriz empregada no processo. Em muitos casos, o fluxo de permeado através da membrana é proporcional à força motriz, isto é, a relação entre o fluxo e a força motriz pode ser escrita por uma equação fenomenológica linear. A proporção entre o fluxo (J) e a força motriz é dada por:

$$J = -A \frac{dX}{dz} \quad (2.2)$$

onde:

A = coeficiente fenomenológico

$\frac{dX}{dz}$  = força motriz, expressa como gradiente de X (temperatura, concentração,

pressão, potencial elétrico) ao longo da coordenada z, perpendicular à membrana.

De acordo com MULDER, 1996, os coeficientes fenomenológicos relativos ao fluxo e à força motriz são o coeficiente de difusão (D, lei de Fick), permeabilidade ( $L_p$ , lei de Darcy), difusividade térmica ( $\lambda$ , lei de Fourier), viscosidade cinemática ( $\nu$ , lei de Newton) e condutividade elétrica ( $1/R$ , lei de Ohm, onde R = resistência elétrica). A força motriz pode ser gradiente de pressão, concentração, potencial elétrico ou temperatura. Os principais PSM e suas respectivas forças motrizes são mostrados na Tabela 2.1 .

**Tabela 2.1:** Principais PSM e suas forças motrizes.

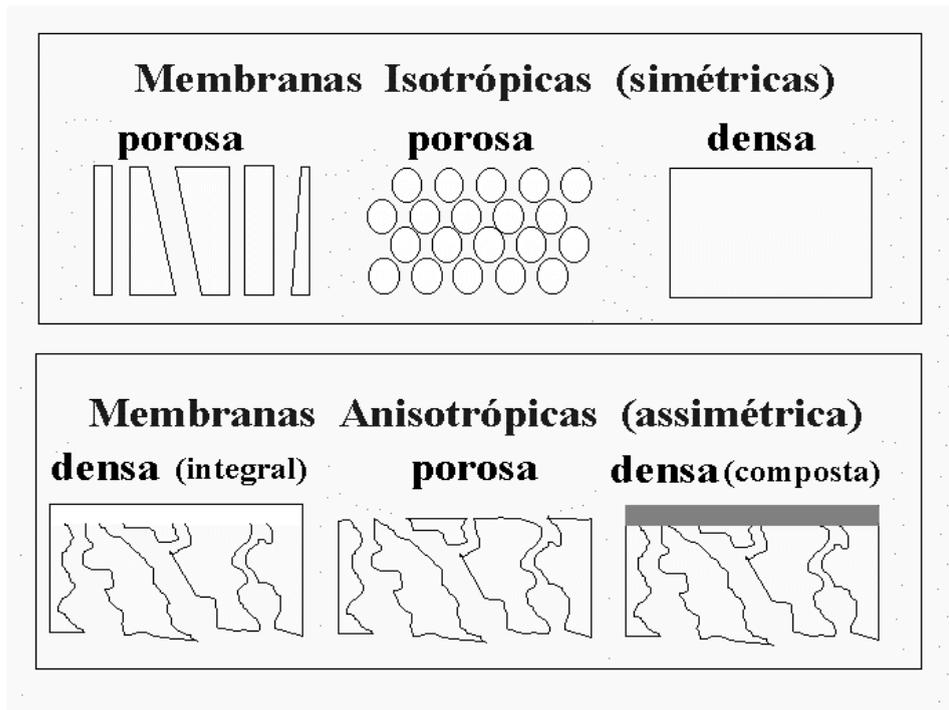
FORÇA MOTRIZ	PSM
Gradiente de pressão	Microfiltração (MF)
	Ultrafiltração (UF)
	Nanofiltração (NF)
	Osmose Reversa (OR)
Gradiente de concentração	Pervaporação (PV)
	Diálise (D)
Gradiente de potencial elétrico	Eletrodiálise (ED)

Salienta-se aqui que a osmose reversa, objeto de estudo deste trabalho, é um PSM que utiliza o gradiente de pressão como força motriz.

### **2.1.1 A Membrana**

De um modo geral, as membranas são classificadas em porosas e densas. As membranas porosas possuem poros de tamanhos variados, dependendo do processo ao qual se destinam. Esses poros, segundo HO e SIRKAR, 1992, podem conter um fluido (líquido ou gás) no seu interior. A membrana densa não possui poros. Além disso, a membrana pode ser líquida, com ou sem uma segunda fase ou um gel.

Segundo MULDER, 1996, as membranas também diferem quanto à estrutura ou morfologia. A estrutura da membrana determina o mecanismo de separação e, portanto, a aplicação. As membranas sólidas sintéticas podem ser divididas em simétricas ou assimétricas. As duas classes podem ser subdivididas, como mostra a Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Representação esquemática dos tipos de membranas quanto à estrutura.

As membranas assimétricas podem ser totalmente porosas ou formadas por uma camada de topo densa e uma membrana porosa como suporte. As membranas também podem ser compostas, que são aquelas em que a camada de topo e o suporte poroso são feitos por materiais diferentes.

Vários são os materiais utilizados na fabricação das membranas, tais como: metais, cerâmicas, filmes homogêneos de polímero ou metal, sólidos heterogêneos como a mistura de polímeros, vidros, estruturas assimétricas, líquidas e até soluções, usualmente de polímeros. Além disso, podem ser naturais, sintéticas, neutras ou carregadas. As membranas cerâmicas são de grande importância, pois resistem a altas temperaturas. As membranas líquidas são muito estudadas, mas sua aplicação industrial ainda é muito restrita. Elas podem ser encontradas emulsificadas ou imobilizadas. Já as membranas poliméricas dominam o comércio por estarem sempre evoluindo e por serem bastante competitivas e econômicas.

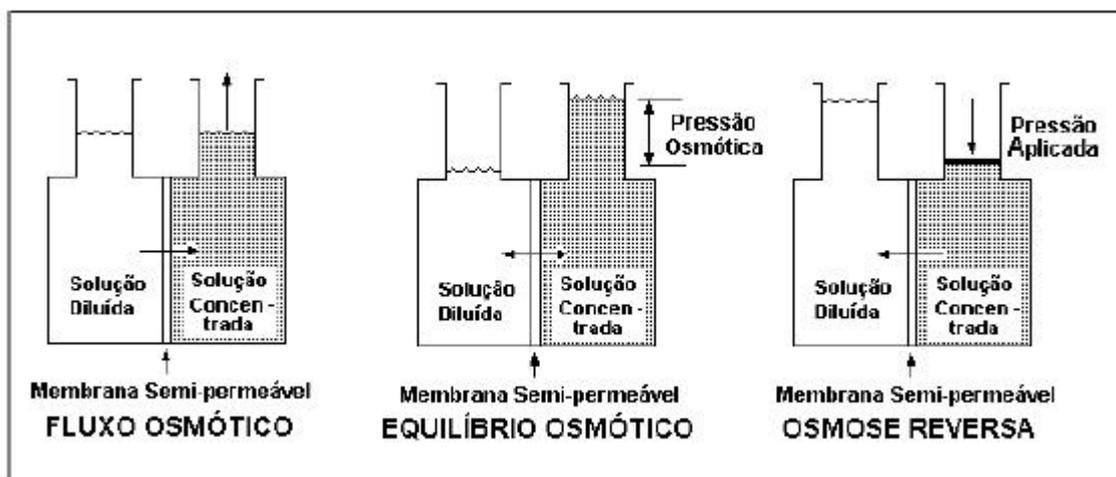
As membranas utilizadas no presente trabalho, as de OR, são membranas compostas com uma camada de topo ou superfície densa suportada por um substrato poroso.

## 2.2 Osmose Reversa

Osmose reversa, como o nome já diz, é o processo onde o fenômeno da osmose é invertido pela aplicação de pressão superior à pressão osmótica da solução concentrada em contato com uma membrana semipermeável.

A osmose consiste no transporte do solvente através de uma membrana semipermeável, como o resultado de uma diferença de concentração entre as fases líquidas separadas por esta membrana. O solvente é transportado da fase menos concentrada em soluto para a fase mais concentrada em soluto e, se o sistema não estiver sujeito a influências externas, uma diferença de pressão hidrostática é estabelecida entre as fases. Esta condição é conhecida como equilíbrio osmótico e a correspondente diferença de pressão é denominada pressão osmótica. Equilíbrio osmótico representa um equilíbrio termodinâmico: solvente ainda passa através da membrana, mas os fluxos possuem o mesmo valor em ambos os sentidos. Se uma pressão maior que a pressão osmótica for aplicada sobre a solução mais concentrada, o fluxo de solvente pode ser invertido sendo transportado através da membrana da solução mais concentrada para a menos concentrada. Este fenômeno caracteriza o processo de osmose reversa.

A Figura 2.3 mostra um esquema do fluxo osmótico, do equilíbrio osmótico e da osmose reversa.



**Figura 2.3:** Representação esquemática do fluxo osmótico, equilíbrio osmótico e osmose reversa.

De acordo com BYRNE, 1995, a osmose reversa (OR) tem-se tornado um processo de tratamento de água popular em quase toda a indústria que requer remoção de solutos dissolvidos. A indústria faz grande uso da aplicação de OR para produzir água altamente purificada e, também, para tratar efluentes industriais. O processo de OR também é usado para produzir água potável pela dessalinização da água do mar.

Ainda segundo o mesmo autor, o sucesso da tecnologia da osmose reversa se dá, principalmente, pela economia e simplicidade de sua operação. Comparada com outras tecnologias de remoção de sais, a OR é relativamente de baixo custo para aquisição e operação. Não requer um grande gasto de energia para mudança de fase, como a destilação, nem um grande volume de ácidos e bases fortes, como é necessário para sistemas de troca iônica. O sistema básico de OR usa uma bomba e uma membrana semipermeável. A bomba fornece a força motriz. A membrana retém sais e outras impurezas e deixa passar a água, deixando uma corrente mais concentrada no lado onde é aplicada a pressão.

Em processos de OR, geralmente, o objetivo é purificar ou concentrar soluções que contêm diferentes tipos de solutos e partículas, onde cada uma dessas substâncias é diferentemente retida pela membrana. A fim de medir a retenção global de solutos/partículas através da membrana, é necessário que a concentração de sólidos dissolvidos totais na corrente de alimentação e de permeado seja determinada. Normalmente, a concentração de sólidos dissolvidos totais de soluções aquosas processadas em OR incluem pequenas quantidades de materiais orgânicos, que podem ser desprezadas, e grandes quantidades de sais dissolvidos, sendo que somente os sais dissolvidos têm efeito significativo sobre a condutividade elétrica. Assim, medidas de condutividade elétrica podem ser utilizadas para estimar a concentração de sólidos dissolvidos nas correntes de alimentação e de permeado, usando a unidade de microsiemens por centímetro ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) como indicador de concentração.

As variáveis de operação importantes para a OR são a vazão de alimentação, a concentração dos solutos dissolvidos, o tipo de soluto, a pressão transmembrana, a temperatura, o pH e a concentração dos sólidos suspensos (caso estejam presentes), conforme HO e SIRKAR, 1992.

O fluxo de água através da membrana depende das propriedades da membrana, da temperatura da solução, da diferença da pressão aplicada através da membrana e da diferença de pressão osmótica entre a solução concentrada e a solução diluída. O transporte da água através da membrana é descrito através da equação (2.3), de acordo com AMJAD, 1992.

$$Q_w = k_w (\Delta P - \Delta p) A_r / \ell \quad (2.3)$$

onde:

$Q_w$  = vazão de água através da membrana ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

$k_w$  = coeficiente de permeabilidade da membrana para água ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )

$\Delta P$  = diferença de pressão através da membrana (Pa)

$\Delta \pi$  = diferença de pressão osmótica através da membrana (Pa)

$A_r$  = área superficial da membrana ( $\text{m}^2$ )

$\ell$  = espessura da membrana (m)

A pressão osmótica é aproximadamente proporcional à concentração da solução e depende das espécies iônicas presentes e da temperatura da solução. Para soluções diluídas, a pressão osmótica é aproximada pela equação de van't Hoff (2.4)

$$p_i = n_i c_i RT \quad (2.4)$$

onde:

$\pi_i$  = pressão osmótica do soluto i (Pa)

$v_i$  = número de íons formados na solução

$c_i$  = concentração molar do soluto ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$R$  = constante dos gases ideais ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

$T$  = temperatura absoluta (K)

Conforme AMJAD, 1992, o transporte de sal através da membrana é proporcional à concentração ou diferença de potencial químico através da membrana e é descrito pela equação (2.5)

$$Q_s = K_s (\Delta C) A r / \ell \quad (2.5)$$

onde:

$Q_s$  = vazão de sal através da membrana ( $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$K_s$  = coeficiente de permeabilidade da membrana para o sal ( $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ )

$\Delta C$  = diferença de concentração de sal através da membrana ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

$A r$  = área superficial da membrana ( $\text{m}^2$ )

$\ell$  = espessura da membrana (m)

Nesta equação, o transporte de sal através da membrana é dependente somente da diferença de concentração e é independente da pressão aplicada.

De acordo com HO e SIRKAR, 1992, a rejeição dos solutos e, portanto, a qualidade do produto, e o fluxo de solvente são funções da concentração, pressão, temperatura e pH. O fluxo de água, por exemplo, aumenta com o aumento da pressão aplicada. A temperatura afeta o fluxo de água porque um aumento na temperatura resulta em um aumento na pressão osmótica e na permeabilidade do solvente e do soluto. O aumento da permeabilidade do solvente resulta no aumento do fluxo de água. A mudança do fluxo de água com a temperatura pode também ser causada pela mudança da viscosidade da água. O pH exerce forte influência na retenção de solutos orgânicos ionizáveis. Na faixa de pH em que esses solutos estão sob a forma ionizada, a passagem destes íons pela membrana é facilitada.

### **2.2.1 Membranas de OR**

As membranas de OR são usadas, principalmente, para obtenção de água pura, podendo também ser usadas para obter concentrado. Como exemplo, pode-se citar a concentração do leite, onde a membrana de OR retém todos os nutrientes.

O fluxo de solvente através das membranas de OR, de acordo com MULDER, 1999, é tão importante quanto a seletividade em relação aos vários tipos de solutos, e é inversamente proporcional à espessura da membrana. Por esta razão, a maioria das membranas possui uma estrutura assimétrica ou composta, isto é, uma fina e densa película de membrana (menor que 1  $\mu\text{m}$ ) é suportada por outra camada porosa de maior espessura (50-150  $\mu\text{m}$ ). A resistência ao transporte de solvente através da membrana é determinada, principalmente, pela película fina e densa que também é responsável pelas características de seletividade da membrana. A camada suporte porosa confere resistência mecânica à película. Membranas com estrutura assimétrica podem ter a película seletiva e camada suporte constituídas por materiais poliméricos diferentes, para que cada camada seja otimizada separadamente. Membranas com este tipo de estrutura são denominadas compostas.

BRANDT et al., 1992, destacam que membranas compostas de OR em geral apresentam melhores características de estabilidade química, resistência a ataques microbiológicos e possuem a habilidade de produzir altos fluxos de solvente operando com pressões moderadas.

Segundo BYRNE, 1995, para aplicações de purificação de água, as duas famílias mais comuns de membranas são feitas usando polímeros de acetato de celulose ou poliamida.

Ainda de acordo com o mesmo autor, o processo de OR é diferente da filtração convencional, onde as partículas são retidas por serem maiores do que os poros das membranas. Mesmo com a utilização de microscópios de alta resolução, poros nunca foram encontrados em membranas de OR.

Segundo HO e SIRKAR, 1992, o modelo solução-difusão originalmente desenvolvido por LONSDALE, MERTEN e RILEY, 1965, assume que tanto o solvente como o soluto se dissolvem na camada superficial densa da membrana de OR e difundem-se separadamente

através da mesma devido ao gradiente de potencial químico de cada espécie. Este gradiente é o resultado da diferença de concentração e pressão através da membrana. As diferenças de solubilidade (coeficiente de partição) e difusividade do soluto e do solvente na membrana são importantes neste modelo, já que estas diferenças influenciam fortemente o fluxo através da membrana e sua seletividade.

A habilidade de uma membrana de OR para difundir alguns sais, enquanto rejeita outros não é absoluta, dependendo das condições operacionais e das características da membrana. Para uma membrana em particular, a porcentagem de íons menores ou menos carregados eletricamente que passa através da membrana é relativamente maior do que para íons maiores ou mais carregados eletricamente. Geralmente, cátions ou ânions com número de valência maiores são melhor rejeitados que íons com menor valência (BYRNE, 1995).

De acordo com AMJAD, 1992, as membranas de poliamida (PA) são caracterizadas pela excelente estabilidade química, quando comparadas às de acetato de celulose. Elas podem operar continuamente em temperaturas na faixa de 0 a 35°C e em pH na faixa de 4 a 11 e não são suscetíveis ao ataque biológico. Poliamidas são, porém, susceptíveis ao ataque de cloro, mesmo em pequenas concentrações.

MACÊDO, 2000 avalia que as membranas de OR, em geral, retêm a maioria dos contaminantes orgânicos e até 99% de todos os íons. Retêm ainda, até 99,9%, os vírus, as bactérias e os colóides.

### **2.2.2 Módulos**

Para que as membranas sejam acopladas em um sistema operacional, elas devem ser acondicionadas no que se chama de módulo. Este pode ser de vários tipos, porém as geometrias mais comuns são as capilares, fibras ocas, tubulares, placa e quadro e espirais. Sua escolha depende de uma série de fatores, entre os quais estão a economia da manufatura, a existência de suporte adequado, de modo a manter a integridade das membranas evitando danos e vazamentos, o fornecimento do bom contato entre a membrana e a corrente de alimentação, o tipo de problema de separação, a possibilidade de troca das membranas, a resistência ao *fouling*, as variáveis do processo, as características da mistura a ser fracionada, a facilidade de passagem de permeado e a facilidade de limpeza e manutenção.

As membranas de OR em configurações tubular e placa e quadro constituíram os primeiros sistemas de OR em larga escala colocados em operação, mas apresentam desvantagens como o alto custo e uma reduzida área superficial de membranas por volume de módulos utilizados.

No módulo tubular, a membrana é colocada sobre um suporte poroso tubular, com diâmetro entre 0,125 e 1,0 polegada. O suporte poroso pode ser de fibra de vidro, cerâmica, carbono, plástico ou aço inox e oferece resistência mecânica contra a pressão de operação da OR. Os tubos de membranas são conectados em série através dos seus extremos, com o auxílio de conexões. O número de tubos conectados entre si depende da taxa de recuperação de permeado requerida.

Os módulos placa e quadro são construídos usando membranas planas. Pedacos destas folhas de membranas são colocadas sobre uma placa-suporte que permite o fluxo da alimentação através da membrana e que o permeado seja coletado. Camadas do conjunto placa e quadro são empilhadas, tal que o concentrado de uma placa alimente a próxima. O número de placas e quadros colocados em série depende da taxa de recuperação de permeado desejada.

De acordo com GAUWBERGEN e BAEYENS, 2001, unidades para membranas planas são preferidas em experimentos laboratoriais para a determinação de propriedades intrínsecas das membranas em relação ao fluxo de permeado e à eficiência de separação. Estas unidades não são caras e, devido à facilidade de substituição das membranas, permitem que diferentes membranas sejam utilizadas. O uso industrial destas unidades é excluído devido à reduzida área de membrana por volume da unidade.

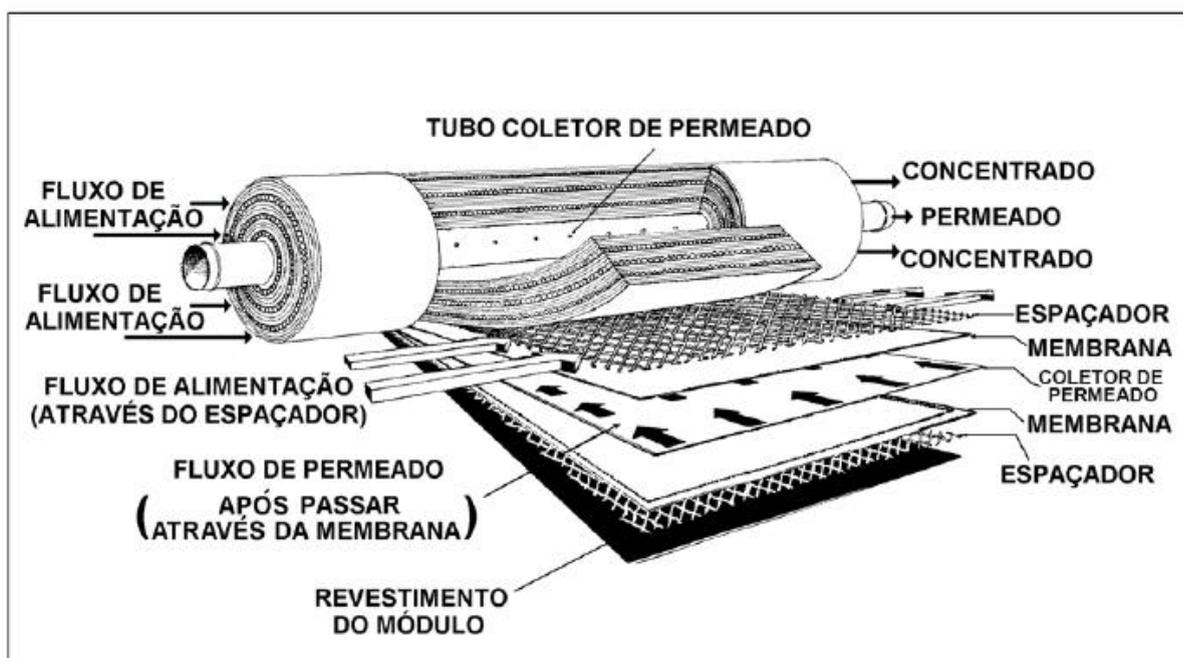
As configurações mais utilizadas pelos usuários de OR para o tratamento de água são os módulos em espiral e de fibra oca, que possuem, entre outras características, maior área superficial de membrana por volume. Membranas em fibra oca perderam espaço comercial com o surgimento das membranas em espiral, mas ainda são bastante utilizadas em sistemas de dessalinização. Uma quantidade muito grande de fibras ocas extremamente finas (capilares com 41  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno e 110  $\mu\text{m}$  de diâmetro externo) e longas (comprimento de 3,28 m) é inserida na forma de U ou como pacote de fibras paralelas, numa configuração similar a do trocador casco e tubo. A alimentação é bombeada para o interior do tubo e o permeado coletado na extremidade após percolação pelo interior das fibras. (SCHENEIDER, 2001; BYRNE, 1995).

Segundo BUECKER, 2000, módulos com membrana em espiral são, atualmente, de longe, os mais amplamente utilizados em sistemas de OR. Por este motivo e por ter sido usado em alguns experimentos deste trabalho, o módulo com membranas em espiral será detalhado no item 2.2.2.1.

BUKAY, 1996, salienta que sistemas de OR devem ser projetados em configurações apropriadas para produzir uma determinada qualidade e quantidade de água. Os módulos individuais de membranas podem ser arranjados em diversas configurações destinadas a diferentes fins. Geralmente, os sistemas de OR são compostos por um ou dois estágios, onde o primeiro estágio representa um conjunto de vasos de pressão carregados com módulos de membrana, que são alimentados pelo fluxo fornecido pela bomba de alta pressão, e a corrente de concentrado efluente do primeiro estágio é a que alimenta o segundo estágio.

### 2.2.2.1 Módulos em Espiral

Segundo HO e SIRKAR, 1992, módulos em espiral apresentam o eficiente empacotamento de membrana em folha plana em uma forma cilíndrica conveniente. A Figura 2.4 é um esquema de folhas de um módulo em espiral. BYRNE, 1995, afirma que são utilizadas duas membranas planas com três extremidades coladas de modo a criar um envelope com a camada seletiva da membrana voltada para fora. Dentro do envelope, é colocada uma tela fina, tal como um tecido polimérico, que permite o escoamento do permeado em seu interior, mesmo quando as superfícies externas do envelope estiverem submetidas a altas pressões. A extremidade aberta do envelope é colada em um tubo rígido plástico com perfurações que permitem o escoamento do permeado de dentro do envelope para o interior do tubo. Dependendo do diâmetro desejado para o módulo a ser construído, vários envelopes podem ser enrolados ao redor do tubo plástico central. Entre dois envelopes uma rede plástica, denominada espaçador, é colocada a fim de criar o canal para o escoamento da corrente de alimentação e promover a sua turbulência.



**Figura 2.4:** Desenho esquemático da estrutura de um módulo em espiral.  
 FONTE: HO e SIRKAR, 1992.

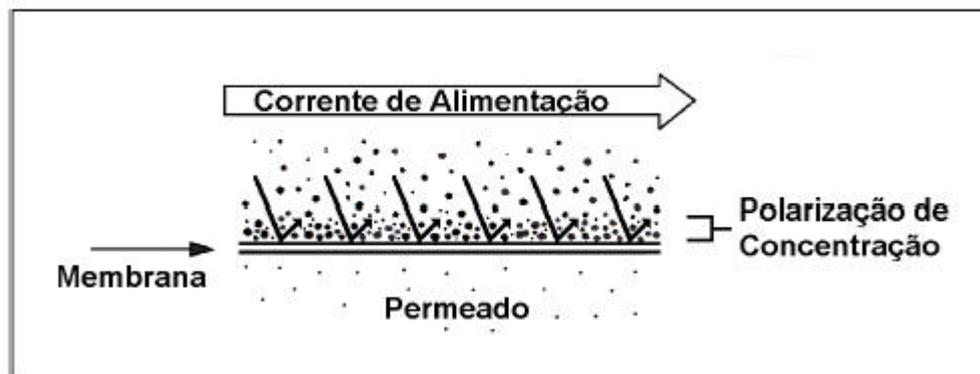
### 2.2.3 Fatores que Afetam a Eficiência da OR

De acordo com FLEMMING, 1992, a performance de um sistema de OR, bem como a sua manutenção são influenciadas diretamente pela natureza da água de alimentação que pode

afetar a qualidade e quantidade do permeado produzido. Análises da água de alimentação devem ser realizadas e consideradas no projeto de um sistema de OR.

Vários são os problemas que podem surgir em um sistema de OR em operação, tais como: polarização por concentração, precipitação de sais, “fouling” e “biofouling”.

Segundo HO e SIRKAR, 1992, o termo polarização por concentração é usado para descrever o acúmulo do soluto retido à superfície da membrana, onde a concentração do soluto é muito maior do que a concentração na solução de alimentação. Como a água passa através da membrana, o fluxo convectivo do soluto em direção à superfície da membrana é muito maior que o fluxo difusivo do soluto de volta para a solução de alimentação, como resultado, a concentração do soluto na superfície da membrana aumenta. Com o aumento de acúmulo de soluto na superfície, aumenta-se o gradiente de concentração que favorece a contradifusão do soluto da superfície da membrana para o seio da solução em escoamento, atingindo-se um estado “estacionário”. A esta camada dá-se o nome de camada de polarização por concentração. A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática da formação da polarização por concentração.



**Figura 2.5:** Representação esquemática da polarização por concentração na superfície de uma membrana de OR.

Os mesmos autores também citam possíveis efeitos negativos da polarização por concentração, são eles:

- 1- Decréscimo no fluxo de água devido ao aumento na pressão osmótica na superfície da membrana;
- 2- Aumento da passagem do soluto através da membrana;
- 3- Precipitação do soluto se a concentração exceder o limite da solubilidade do sal, levando ao entupimento dos “poros” e, portanto, reduzindo o fluxo de permeado;

- 4- Mudança nas propriedades de separação da membrana;
- 5- Favorecimento de “fouling”.

BRANDT et al, 1992, e MATSUURA, 1992, relatam que a superfície das membranas ao longo da operação pode ficar impregnada com materiais coloidais, materiais orgânicos, óxidos e hidróxidos de metais e materiais biológicos. A precipitação de sais da corrente de alimentação pode causar depósitos na superfície da membrana. A presença de sólidos suspensos, tais como sedimentos, pode causar entupimento do canal de alimentação dos módulos de membranas e em sua superfície. A estas incrustações denomina-se “fouling”. Incrustações minerais, tais como sais, consistem de carbonato de cálcio, sulfato de cálcio, sulfato de bário e silicatos, entre outros.

BYRNE, 1995, considera o “fouling” uma ocorrência normal em operações de OR e pode ser controlado com um monitoramento adequado e limpezas químicas periódicas. Depósitos de minerais precipitados podem ou não ser removidos, dependendo da natureza de suas formações. Alguns tipos de depósitos, tais como sulfatos e silicatos podem ser extremamente difíceis de remover da superfície da membrana. Tais incrustações podem levar à perda de desempenho das membranas de OR. No entanto, o potencial de incrustação de uma determinada corrente pode ser controlado com um pré-tratamento adequado, vazões apropriadas e adição de produtos químicos.

De acordo com BYRNE, 1995, os tipos de “fouling” na superfície das membranas dependem das características físico-químicas e da composição da corrente de alimentação, bem como das condições de pressão, temperatura, vazão e taxa de recuperação de permeado na qual opera o sistema de OR. À medida que a água permeia através das membranas, “fouling” se acumula em sua superfície, reduzindo o fluxo de permeado e aumentando a perda de carga da corrente de alimentação nos módulos de membrana, como resultado de uma maior resistência ao transporte dessas correntes.

Um outro tipo de incrustação comum em operações de OR é o “biofouling”. VROUWENVELDER e KOOIJ, 2001, definem como “biofouling”, a acumulação de materiais biológicos na superfície da membrana.

O “biofouling” é o resultado das complexas interações entre o material de que é feita a membrana e os microrganismos, dependendo também dos parâmetros do fluido. A principal fonte de contaminação é a água de alimentação. Em sistemas de OR onde são usadas membranas de PA, este fato se agrava devido à total eliminação do cloro livre da corrente de alimentação da OR, para evitar danos às membranas.

Os principais “sintomas” do “biofouling” são: declínio do fluxo de permeado, aumento gradual da diferença de pressão através da membrana e a diminuição da retenção. O “biofouling” afeta o fluxo através da membrana devido à redução da área superficial disponível para a passagem da água e ao aumento da rugosidade da superfície.

WHITAKER, 1994, considera que “biofouling” sobre ou através de superfícies por onde a água deve passar tem sido de maior importância, pois a formação de “biofilme” pode diminuir a velocidade da água, entupir canos, aumentar a utilização de energia e diminuir a eficiência da operação.

O “biofouling” é um processo muito lento e, em muitos casos, não percebido até que a situação se torne grave. Os problemas causados pelo “biofouling” são atribuídos a muitas outras causas. O sinal direto de que a membrana apresenta “biofouling” é o desenvolvimento microbiano em partes acessíveis do sistema e um sinal indireto é o aumento da performance após limpeza com bactericida.

#### **2.2.4 Pré-Tratamento da Corrente de Alimentação de Sistemas de OR**

Segundo HO e SIRKAR, 1992, as águas de alimentação, normalmente, contêm componentes que podem afetar adversamente a performance e o tempo de vida da membrana de OR. Portanto, o desempenho de um sistema de OR será tanto melhor quanto melhor for o sistema de pré-tratamento da água. Todo sistema de OR inclui algum nível de pré-tratamento da água a fim de:

- 1- Aumentar o tempo de vida útil das membranas;
- 2- Prevenir a formação de “fouling” das membranas;
- 3- Manter a performance, isto é, a retenção e a recuperação do sistema.

BRADLEY, 1992, relata que pouquíssimas águas de abastecimento são satisfatórias para o tratamento através da OR, sem um pré-tratamento próprio. A ciência do tratamento de águas tem evoluído ao ponto onde todas as águas de abastecimento podem ser pré-tratadas adequadamente. O processo de OR é um efetivo método de remoção de sais dissolvidos da água. A membrana estará sujeita ao “fouling” por qualquer substância que não esteja dissolvida ou que precipite durante o processo. O pré-tratamento é necessário, entre outras coisas, para evitar a formação do “fouling”.

O mesmo autor também afirma que águas originadas das mais variadas fontes podem receber tratamento adequado possibilitando alimentar sistemas de OR. A fim de remover partículas e contaminantes de origem orgânica e inorgânica, uma seqüência de operações pode ser requerida. Clarificação, filtrações, ultrafiltração, osmose reversa, desinfecção, ajuste de pH, remoção de agentes oxidantes e injeção de produtos anti-incrustantes e dispersantes podem ser utilizados, entre outras operações.

A etapa de clarificação no pré-tratamento, que envolve a coagulação e floculação, tem a finalidade de transformar as impurezas que se encontram em suspensão fina, em estado

coloidal; bactérias, protozoários, e/ou plâncton em partículas maiores (flocos) que possam ser removidas por decantação e filtração. A coagulação e floculação da água representam uma parte bastante delicada e importante do tratamento e, se falharem, podem-se ter problemas bastante sérios na decantação, filtração e mesmo na desinfecção.

A decantação, sedimentação ou flotação são processos dinâmicos de separação de partículas sólidas suspensas na água.

As partículas que não foram retidas pela decantação devem ser removidas por filtração. A filtração é definida como a passagem de um fluido através de um meio poroso para remover matéria em suspensão. Na purificação de água, a matéria a ser removida inclui sólidos suspensos, colóides e microrganismos, incluindo algas, vírus e bactérias.

Para verificar a eficiência da filtração, de acordo com HOOLEY et al., 1992, são feitas análises específicas, tais como a de turbidez e índice de sedimentação de colóides. A determinação do índice de sedimentação de colóides pode ser usada como indicador do potencial de “fouling” e é realizada usando filtros de membranas com tamanho de poro nominal igual a 0,45 µm.

Após a filtração vem a etapa de desinfecção da água. A desinfecção tem por finalidade a destruição de microrganismos patogênicos presentes na água. O método de desinfecção mais utilizado pelas estações de tratamento de água é a cloração. O cloro penetra na parede celular dos microrganismos, destruindo ou inativando as enzimas da célula.

HO e SIRKAR, 1992, relatam que a concentração de cloro livre e o pH da água de alimentação são os fatores mais comuns que podem resultar em danos químicos nas membranas de OR. A Tabela 2.2 mostra a concentração de cloro e a faixa de pH aceitáveis para diferentes tipos de membranas de OR. Infelizmente, muitas membranas, especialmente as de poliamida são danificadas até por baixas concentrações de cloro.

**Tabela 2.2:** Concentração de cloro e faixa de pH aceitáveis para membranas de OR  
(HO e SIRKAR, 1992)

Tipo de Membrana de OR	Concentração de Cloro Aceitável (ppm)	Faixa de pH Aceitável
Acetato de celulose (AC)	0,3 – 1,0	4 – 6
Poliamida (PA) <sup>a</sup>	<0,05	4 – 11
Membrana composta com fino filme denso (TFC) - não resistente <sup>b</sup>	0	3 – 11
TFC – resistência mínima <sup>c</sup>	0,05	3 – 11
TFC – resistente ao cloro <sup>d</sup>	1,0	3 - 11

<sup>a</sup>Poliamida linear.

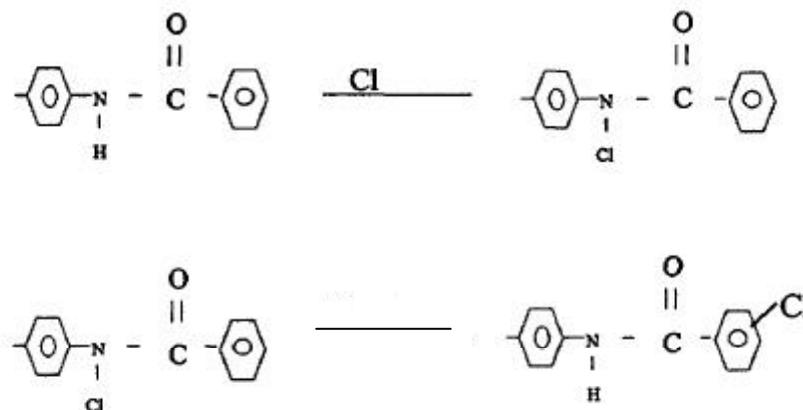
<sup>b</sup> Poliamida ou poliuréia.

<sup>c</sup>Poliamida aromática.

<sup>d</sup>Polissulfona sulfonada.

Com exceção de algumas novas membranas de polissulfona, que são utilizadas em limitadas aplicações, BRADLEY, 1992, constata que todas as membranas são suscetíveis à degradação por agentes oxidantes, especialmente por cloro livre. Membranas de AC são mais resistentes ao contato com agentes oxidantes que as membranas de PA, que são mais facilmente oxidadas. Já que as membranas poliméricas em geral sofrem oxidação em contato com cloro livre, este deve ser removido da corrente de alimentação do sistema de OR.

IBORRA et al., 1996, afirmam que o efeito do cloro nas poliamidas aromáticas é função da estrutura química dos compostos diamina-aromáticos usados na sua síntese. O nitrogênio da amida é vulnerável ao ataque de cloro devido aos elétrons com atração ao grupo carbonila. O cloro em solução aquosa reage rapidamente com nitrogênio da amida, resultando na formação de derivados N-cloro. Anéis aromáticos também são suscetíveis à substituição eletrofílica pelo cloro fazendo com que ocorra a cloração do anel. A substituição eletrofílica de um anel aromático ligado ao grupo N-H das amidas é mais vulnerável à atração pelo cloro. O mecanismo conhecido como “Rearranjo de Orton” envolve a cloração inicial do nitrogênio amida, resultando em N-cloro amida, e então sofre um rearranjo intramolecular, formando vários produtos da substituição aromática. A Figura 2.6 mostra os dois passos para o rearranjo de Orton. A primeira reação mostra a N-cloração através do ataque do cloro no nitrogênio da amida. A segunda reação mostra a cloração do anel aromático através de um rearranjo intramolecular.



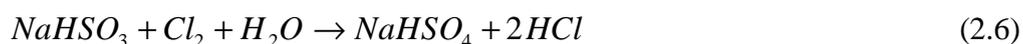
**Figura 2.6:** Rearranjo de Orton na cloração de uma estrutura de poliamida.

SINGH, 1994 (a), observou que o anel aromático ligado a uma amida é sensível ao ataque do cloro devido à uma região rica em elétrons. O menor volume dos halogênios substituintes no anel resulta em mudanças no tipo de pontes de hidrogênio, passando de intermolecular para intramolecular. Isto resulta em deformação nas cadeias e alteração no deslocamento médio das cadeias dentro da estrutura da membrana. O dano na membrana de

PA pode ser severo, resultando em aumento da permeabilidade e decréscimo da seletividade ou retenção.

Para evitar o contato do cloro com as membranas de OR, muitos métodos são usados para descloração, os mais populares são: tratamento com bissulfito de sódio ( $\text{NaHSO}_3$ ) e filtros de carvão ativado.

Segundo BRADLEY, 1992, o cloro é absorvido no filtro de carvão ativado e reage com o carbono e a água para formar dióxido de carbono e ácido clorídrico. O bissulfito de sódio reage com o cloro através da reação:



Esta reação se dá em um poucos segundos, tanto que o bissulfito de sódio é adicionado na água de alimentação antes dos filtros cartucho. Para uma reação completa, é necessário adicionar, pelo menos, duas vezes a quantidade estequiométrica, segundo WHITE, 1972.

## 2.3 Limpeza Química

O sucesso da OR requer a aplicação dos melhores métodos possíveis para prevenir “fouling”. Esforços para controlar o “fouling” nas membranas em sistemas de OR têm se direcionado ao pré-tratamento, incluindo a adição de antiincrustantes. Conforme o tipo de agente que está causando o “fouling”, um tipo de pré-tratamento deverá ser usado. BRADLEY, 1992, ressalta que produtos antiincrustantes e dispersantes podem ser injetados na corrente de alimentação de OR a fim de reduzir a formação de fouling e depósitos. Estes produtos retardam o processo de precipitação, inibindo o crescimento de cristais e mantém as partículas repelidas e dispersas. Diversos tipos de antiincrustantes e dispersantes poliméricos e não poliméricos são utilizados em sistemas de OR. Apesar do sucesso destes métodos, o “fouling” permanece como um problema. Experiências sugerem que o pré-tratamento da água de alimentação sozinho não é suficiente. Conseqüentemente, uma limpeza regular deve ser parte da operação (AMJAD, 1987, 1989a, AMJAD et al., 1988; LOGAN, 1987; REITZ, 1984, AMJAD, 1989b; GRAHAM et al., 1989; LUSS, 1986).

AMJAD, 1992, relata que se as substâncias que causam “fouling” forem acumuladas na membrana, sua deterioração gradual, mas séria, irá ocorrer. Eventualmente, o “fouling” pode se tornar irreversível, necessitando a troca das membranas.

De acordo com BYRNE, 1995, o “fouling” afeta o fluxo de permeado e a perda de carga da corrente de alimentação mais significativamente do que a retenção de sais pela

membrana. Fabricantes de membranas de OR sugerem índices toleráveis de mudanças de performance antes da necessidade da realização de limpeza química no sistema de OR. Devido às diferentes condições diárias de operação, tais como temperatura, vazão e pressão da corrente de alimentação, a performance de sistemas de OR deve ser avaliada por meio de dados normalizados, onde a variação das condições operacionais representam parâmetros de funções matemáticas utilizadas para normalização dos dados. O monitoramento dos dados normalizados permite uma comparação direta dos dados de operação de diferentes dias e sob diferentes condições de operação. Geralmente, limites máximos de mudança na performance aceitáveis compreendem:

- 1- Redução de 10 a 15% no fluxo de permeado normalizado;
- 2- Aumento de 10 a 15% na perda de carga normalizada;
- 3- Redução de 1 a 2% na retenção de sais.

Embora os métodos de pré-tratamento reduzam a capacidade de criação de “fouling”, de acordo com MULDER, 1996, métodos de limpeza deverão ser colocados em prática. A frequência na qual membranas necessitam ser lavadas pode ser estimada por processos de otimização. Três métodos de limpeza podem ser distinguidos: (1) retrolavagem, que somente é aplicável à microfiltração e ultrafiltração, que usam membranas porosas, pois nas membranas de OR a retrolavagem causa descolamento da camada densa do suporte poroso; (2) limpeza mecânica, que pode somente ser aplicada em sistemas tubulares; (3) limpeza química, que é o mais importante método para reduzir “fouling”. A limpeza química envolve um número grande de agentes químicos usados separadamente ou em combinações. A concentração dos agentes químicos e o tempo de limpeza são fatores muito importantes relativos à resistência química da membrana. Alguns importantes agentes químicos são apresentados abaixo:

- ácidos ( fortes como  $H_3PO_4$ , ou fracos como ácido cítrico),
- bases (NaOH),
- detergentes (alcalinos, não iônicos),
- enzimas,
- agentes complexantes (EDTA, hexametáfosfato de sódio),
- desinfetantes.

São muitos os tipos de “fouling” e depósitos em membranas de OR. Limpeza química representa um assunto complexo. Caracterizar os tipos de incrustações é essencial para a seleção de produtos eficientes para a limpeza química.

BRADLEY et al., 1992, sugerem que detergentes sejam utilizados com o objetivo de remover materiais particulados, coloidais, biológicos e orgânicos das superfícies das membranas. Este procedimento é, normalmente, realizado por meio da recirculação da solução de limpeza química a baixa pressão. O uso de agentes tensoativos (detergentes) em limpezas químicas de membranas é amplamente difundido entre os usuários de OR. Na seleção devem-se respeitar as características de compatibilidade entre o detergente e a membrana. Segundo BYRNE, 1995, e AMJAD, 1992, entre outros, o detergente LSS (lauril sulfato de sódio), que é um tensoativo aniônico, é compatível com membranas de PA aniônicas de OR. Contudo cada limpeza química representa um desgaste da membrana, que pode ser mais ou menos extenso dependendo da agressividade do agente usado para este fim e das condições de operação.

SILVA, 2001, em seu trabalho concluiu que a limpeza alcalina contendo LSS e hidróxido de sódio não reduziu a performance das membranas novas testadas, porém a mesma limpeza em membranas previamente oxidadas por cloro livre reduziu a performance de retenção de NaCl e aumentou o fluxo de permeado destas membranas. A limpeza alcalina sem a presença de LSS não degradou a superfície das membranas, mesmo que previamente oxidadas por cloro livre.

Segundo BRADLEY, 1992, incrustações de carbonatos podem ser removidas pela recirculação de soluções diluídas de ácido clorídrico ou cítrico. Incrustações de sulfato são mais difíceis de serem removidas. O uso de ácidos e agentes quelantes, tal como o EDTA, é geralmente recomendado. Óxidos metálicos podem ser removidos com ácido cítrico, hidrossulfito de sódio, hexametáfosfato de sódio ou misturas de ácido cítrico e agentes quelantes. Soluções alcalinas são amplamente utilizadas para remoção de materiais orgânicos, devido à maior solubilidade destas substâncias em pH elevado.

MOHAMMADI, 2001, ressalta que a eficiência de uma limpeza química depende do tipo de agente químico utilizado e de sua concentração. Condições operacionais, tais como: vazão, turbulência, pH, temperatura e tempo de recirculação da corrente de alimentação também representam papéis importantes no processo de limpeza. Procedimentos de limpeza química requerem um profundo entendimento das interações entre os tipos de incrustantes e a membrana.

Segundo WHITTAKER et al., 1984, as diferenças nos mecanismos de acúmulo na formação do biofilme devem ser importantes na determinação do melhor caminho para a limpeza das membranas ou para manter sua eficiência bacteriostática.

## 2.4 Rejuvenescimento

De acordo com BUECKER, 2000, membranas de OR podem operar em condições satisfatórias durante 3 a 7 anos, dependendo das características da alimentação e das

condições de operação e limpeza. O processo de rejuvenescimento tem por objetivo prolongar a vida útil das membranas.

Rejuvenescimento, segundo AMJAD, 1992, é o tratamento que se faz na membrana a fim de aumentar a rejeição de sais pela aplicação de agentes químicos na superfície de membranas semipermeáveis.

AMJAD et al., 1992, relatam que durante o tempo de vida útil das membranas de OR, uma degradação gradual de performance é verificada. Procedimentos de limpeza química possuem vários graus de sucesso. Em alguns casos, perdas perceptíveis de retenção de sais pela membrana podem ocorrer devido a fatores como: defeitos na superfície, danos por abrasão, ataques químicos (produtos utilizados em limpezas químicas e agentes oxidantes) e hidrólise. Para restaurar as perdas de características de retenção de sais pela membrana, agentes químicos de rejuvenescimento podem ser utilizados. O rejuvenescimento das membranas, normalmente, aumenta a rejeição de sais em pelo menos 94%. Os requisitos básicos para o sucesso da aplicação destes produtos são: a limpeza completa das membranas de OR e a realização cuidadosa das instruções dos fabricantes das membranas e dos fornecedores dos produtos químicos.

BYRNE, 1995, ressalta que as membranas podem responder diferentemente a tratamentos de rejuvenescimento, dependendo do tipo e origens das degradações, dos níveis dos danos e do estado de limpeza de suas superfícies. O tratamento tem pouco efeito se o dano causado na membrana for mecânico, tais como lesões na camada seletiva ou rompimento da colagem dos envelopes das membranas nos sistemas em espiral. É muito pouco provável se obterem bons resultados de rejuvenescimento em casos de degradações de membranas que tenham a retenção de sais reduzida a menos de 75%.

O mesmo autor acrescenta que a membrana deve estar livre de “fouling” ou depósitos para o tratamento químico de rejuvenescimento aderir à sua superfície. Sistemas de OR deveriam passar por uma limpeza química antes de receber um tratamento de rejuvenescimento. A eficiência da limpeza química da superfície das membranas pode ditar o sucesso do tratamento de rejuvenescimento aplicado.

Dois mecanismos, de acordo com AMJAD et al., 1992, têm sido propostos para explicar o efeito de rejuvenescimento: “tratamento superficial”, adicionando uma cobertura na superfície da membrana, e “tamponamento de orifícios”. Técnicas de rejuvenescimento foram, inicialmente, estudadas durante a década de 70 e meados da década de 80.

BYRNE, 1995, ressalta que tratamentos da superfície de membranas, entre eles o rejuvenescimento, agem como uma camada dinâmica melhorando as características de retenção de sais. O tempo que o tratamento superficial permanece aderido à membrana é imprevisível e depende de uma combinação de diversos fatores, tais como: condições físicas das membranas, grau de limpeza, compatibilidade entre o agente químico de rejuvenescimento utilizado e a membrana, procedimento de aplicação do tratamento, configuração das membranas e condições de operação do sistema de OR.

DALTON et al., 1977, e SUBCASKY e SEGOVIA, 1971, estudaram o rejuvenescimento de membranas degradadas de AC utilizando polímeros solúveis em água.

CADOTE et al., 1981, e BURN e ROE Inc., 1981, investigaram a utilização de produtos químicos como agentes de rejuvenescimento. Entre os produtos utilizados, o ácido tânico obteve alta eficiência em regenerar as características das membranas avaliadas.

EBRAHIM, 1994, descreveu o estado da arte de limpezas químicas e rejuvenescimentos de membranas de OR, relacionando o ácido tânico como efetivo agente de rejuvenescimento.

SILVA, 2001, concluiu que trabalhando com membranas preliminarmente degradadas e com retenção de NaCl reduzida a aproximadamente 90,4 %, os ácidos orgânicos tânico, maléico e gálico recuperaram a retenção de NaCl das membranas a valores superiores a 98%.

Este mesmo autor também concluiu que maiores valores de concentração de ácido tânico, entre as concentrações de 160, 240, e 400 ppm melhoraram a eficiência do tratamento de rejuvenescimento, elevando a retenção de sais de uma membrana previamente degradada de 90,4% a valores superiores a 98,5%. Porém, a eficiência do rejuvenescimento utilizando 240 e 400 ppm de ácido tânico obteve praticamente os mesmos valores, o que sugeriu um limite de 240 ppm de concentração, acima do qual a eficiência não foi aumentada. Os valores de pressão de 2,0, 6,0, e 8,0 kgf.cm<sup>-2</sup> e de pH de 2,1, 2,4, 3,0 e 5,0 da corrente de alimentação não aumentaram a eficiência dos tratamentos de rejuvenescimento quando soluções contendo 80 ppm de ácido tânico foram utilizadas.

SILVA, 2001, observou que a membrana plana rejuvenescida por ácido tânico, a 240 ppm, manteve constantes os valores de retenção de NaCl, durante 15 horas de avaliação, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl. Além disso, o mesmo autor realizou um teste com um módulo para membrana em espiral rejuvenescida com ácido tânico durante 30 dias de avaliação contínua utilizando água de alimentação de um sistema de OR industrial e concluiu que a retenção de sais permaneceu praticamente constante e os valores de retenção de sílica foram reduzidos em aproximadamente 5,7% durante o período de avaliação.

Tratamentos de rejuvenescimento podem ser aplicados de diferentes maneiras sobre as membranas, segundo BYRNE, 1995. Alguns procedimentos podem ser realizados com o sistema de OR em operação normal, sendo que o agente químico de rejuvenescimento é injetado na própria corrente de alimentação. Tratamentos de rejuvenescimento também podem ser realizados em procedimentos com condições particulares de operação, assim como são realizadas as limpezas químicas em suas condições específicas de operação.

### **2.4.1 O Ácido Tânico**

Como continuação do trabalho de SILVA, 2001, utilizou-se o ácido tânico para o rejuvenescimento de membranas de OR. Por este motivo, fez-se uma revisão mais detalhada sobre este agente de rejuvenescimento.

O ácido tânico é obtido da fermentação de vegetais e é um polifenol solúvel em água. A estrutura orgânica e a fórmula química podem possuir pequenas variações dependendo do vegetal que o originou, sendo normalmente obtido como  $C_{14}H_{10}O_9$  ou  $C_{76}H_{52}O_{46}$ .

Segundo COROMINAS et al., 2002, o ácido tânico é formado de substâncias naturais com massa molar entre 500 e 3000. Ele é usado na indústria química e veterinária e em outras indústrias, tais como na clarificação de vinho e cerveja, fabricação de tinta, etc. O ácido tânico reage com metais pesados e muitas substâncias orgânicas. Além disso, é usado como adstringente da membrana mucosa da boca e garganta.

Adstringência é uma característica comum a muitos ácidos orgânicos. SOWALSKY e NOBLE, 1998, fazem referência às características de adstringência do ácido maléico e LAWLESS et al., 1994, estudaram as características de adstringência do ácido gálico, o qual é obtido por hidrólise do ácido tânico.

No trabalho de SILVA, 2001, a característica de adstringência foi usada na tentativa de avaliar a procedência da ação rejuvenescedora do ácido tânico sobre membranas de OR e para selecionar outros ácidos orgânicos com a mesma propriedade.

## 2.5 Cloração e Formação das Cloraminas

Segundo FILHO, 1980, a cloração da água constitui, atualmente, parte das operações nas estações de tratamento. Estações que visam o abastecimento de cidades injetam cloro na água para desinfetá-la e torná-la potável. As indústrias alimentícias e de bebidas, que necessitam de água potável também usam cloro para a mesma finalidade. Mesmo indústrias que não requerem água potável, muitas vezes, fazem uso do cloro como coadjuvante da coagulação, já que esta substância destrói certos microrganismos que inibem a formação de flocos. Além disso, o cloro oxida a matéria orgânica, prejudicial em certos processos industriais, e ajuda a manter o sistema relativamente limpo.

Os objetivos principais do processo de cloração são: desinfecção, controle do sabor e odor da água, prevenção do crescimento de algas e outros microrganismos, que podem interferir no processo de coagulação e floculação, manter os meios filtrantes livres do crescimento de lodo e de bactérias anaeróbias, destruição do sulfeto de hidrogênio e controle do sabor e odor sulfurosos da água, remoção de ferro e magnésio e descolorimento de substâncias orgânicas coloridas (WHITE, 1972).

Devido ao cloro livre ser um oxidante, a quantidade requerida para a desinfecção é uma função da concentração de todos os materiais oxidáveis, principalmente materiais orgânicos.

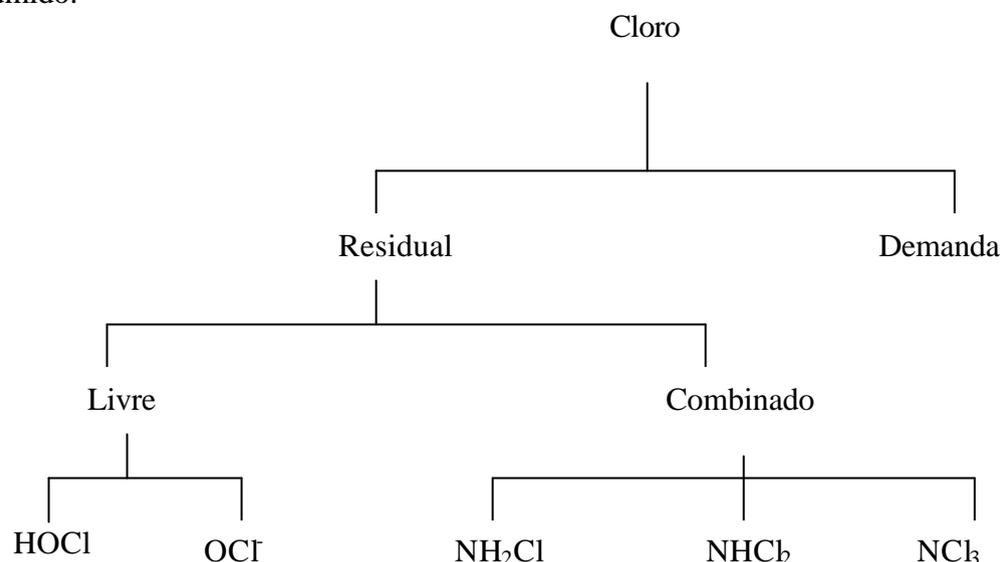
Segundo WHITE, 1972, se a água a ser tratada não tivesse compostos nitrogenados, a cloração da água seria extremamente simples. O residual total seria sempre de cloro livre. Não haveria problema em quantificar os residuais de cloro na água. A eficiência desinfetante do

cloro seria predita e controlada dentro de uma margem de erro negligenciável. Problemas de sabor e odor da cloração seriam praticamente inexistentes. Porém, este não é o caso. O nitrogênio está presente na maioria das águas e em grandes quantidades como nitrogênio orgânico (amino –ácidos e proteínas) ou inorgânico (amônia, nitritos e nitratos).

RITCHER e NETTO, 1991, FILHO, 1980, e TCHOBANOGLUS e SCHROEDER, 1985, afirmam que as reações do cloro com as substâncias orgânicas e inorgânicas constituem a demanda que deve ser satisfeita, a fim de que o cloro em excesso, aplicado à água, torne-se disponível para a desinfecção. A demanda de cloro em uma água é a quantidade consumida na reação com toda a matéria oxidável nela presente. A concentração de cloro livre residual é definida como a soma das concentrações de íon hipoclorito e ácido hipocloroso. Conceitualmente, quatro etapas estão envolvidas na obtenção de cloro livre residual: oxidação de substâncias facilmente oxidáveis, formação de cloraminas e compostos cloro-orgânicos, destruição das cloraminas e, finalmente, a formação de cloro residual livre.

FILHO, 1980, e PONTIUS, 1990, afirmam que as cloraminas formadas constituem o que se chama cloração residual combinada. A cloração pode ser realizada por meio de cloro gasoso ou hipoclorito de sódio. As duas formas são equivalentes quimicamente, por causa do rápido equilíbrio que existe entre o gás molecular dissolvido e o produto da dissociação dos componentes do hipoclorito.

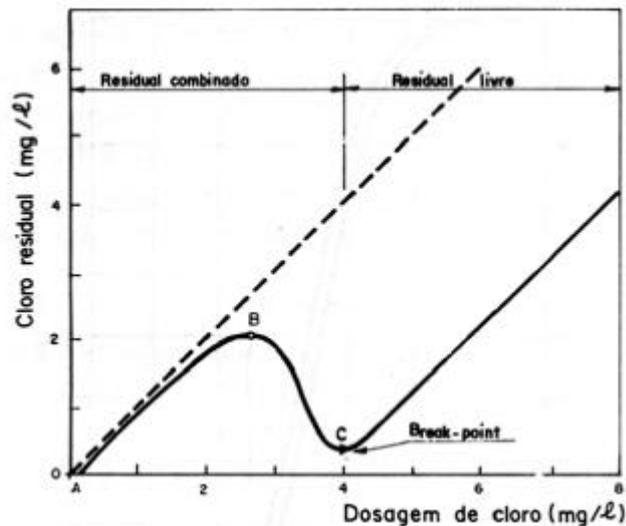
De acordo com PONTIUS, 1990, as cloraminas contribuem, cada uma, para o cloro residual total ou combinado da água. A Figura 2.7 mostra como o cloro adicionado à água é consumido.



**Figura 2.7:** Esquema do consumo de cloro na água.

A adição de cloro em água com a presença de nitrogênio amoniacal poderá produzir uma série de reações que depende da relação entre o cloro dosado e o nitrogênio amoniacal

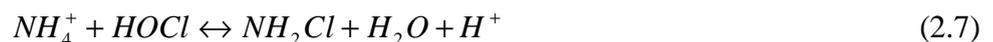
presente, do pH, da temperatura e do tempo de reação. Segundo NETTO, 1974, o cloro residual, inicialmente, aumenta com o aumento do cloro dosado, passando por um máximo e a seguir diminui até um mínimo, a partir do qual, passa novamente a aumentar. Nesse ponto, para cada aumento do cloro dosado, corresponde a um igual aumento de cloro livre. Tal fenômeno é representado na Figura 2.8. O ponto mínimo encontrado é denominado “break point”. RICHTER e NETTO, 1991, ressaltam que neste ponto, toda a amônia já reagiu e começa a aparecer cloro residual livre.



**Figura 2.8:** Cloro residual para uma água contendo nitrogênio amoniacal.

NETTO, 1974, também afirma que no ramo ascendente e descendente da curva, antes do ponto mínimo, o cloro residual é combinado. Após o ponto mínimo, o cloro residual é livre. O ponto de máximo da curva é atingido quando toda a amônia disponível se combinou com o cloro para a formação de cloraminas. Como elas são quimicamente instáveis, quando o máximo da curva é atingido, caso se adicione mais cloro à água, as cloraminas são oxidadas, formando produtos inertes, tais como  $N_2$ ,  $HCl$ , etc. A estas reações corresponde o ramo descendente da curva. O ponto de mínimo é atingido depois da destruição total das cloraminas. Novas adições de cloro causam a formação inteiramente de cloro residual livre, visto ter sido satisfeita toda a demanda de cloro pela água.

De acordo com NETTO, 1974, a formação das cloraminas é alcançada adicionando cloro livre em águas contendo o íon amônio. Este processo é mostrado nas equações (2.7), (2.8) e (2.9).

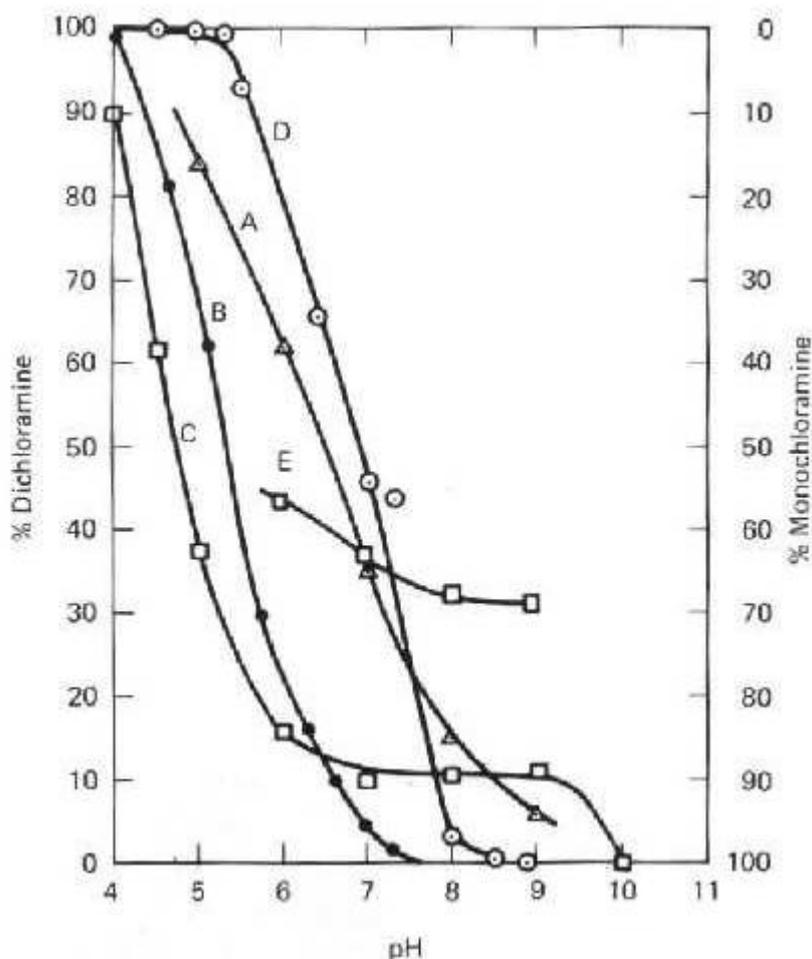


As reações (2.7), (2.8) e (2.9) representam a formação das monocloraminas, dicloraminas e tricloraminas, respectivamente.

WHITE, 1972, afirma que estas reações em geral acontecem em etapas, de modo que todas competem entre si. Estas reações envolvem a substituição pelo cloro de cada átomo de hidrogênio na molécula de amônia. Estas reações são dependentes do pH, da temperatura, do tempo de contato e da razão molar inicial entre o cloro e a amônia.

O mesmo autor relata que há conversão total do cloro livre em monocloramina na faixa de pH 7 a 8 quando a razão cloro amônia for equimolar ou tiver excesso de amônia. A reação para formação de dicloramina na mesma faixa de pH ocorre se a razão molar cloro amônia for de 2:1. Esta reação é muito mais lenta que a reação para formação das monocloraminas. Quando o pH se aproxima de 5, no entanto, a reação ocorre muito mais rapidamente. Para formação de tricloramina, a razão molar cloro:amônia deve ser de 3:1. Porém, há formação de tricloramina, mesmo em concentrações equimolares de cloro e amônia se o pH for menor que 5. Para haver formação de tricloraminas em pHs maiores que 8, a razão molar de cloro e amônia deve ser de 5:1.

A Figura 2.9 mostra as relações de equilíbrio entre mono e dicloramina em diferentes níveis de pH, onde cada curva mostra o estudo de um autor diferente, em condições diferentes de razão molar inicial entre cloro e amônia (WHITE, 1972).



**Figura 2.9:** Distribuição das monoclорaminas e dicloraminas com relação ao pH. Curva A= Fair et al., 1966. Razão  $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$  em massa 5:1; curva B= Palin, 1950,  $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$  5:1; curva C = Baker, 1959,  $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$  4:1; curva D = Chapin, 1929  $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$ : excesso de amônia; curva E = Kelly e Anderson, 1960,  $\text{Cl}_2\text{-NH}_3$  2:1.

Analisando a Figura 2.9, observa-se que para uma mesma dosagem de cloro e mesma razão molar  $\text{Cl}_2/\text{NH}_3$ , o aumento do pH leva a uma redução do teor de dicloramina com o aumento do teor de monoclорamina.

Ainda segundo WHITE, 1972, quando a razão molar cloro amônia passa de 5:1 para 10:1 ou maior, duas importantes reações acontecem, as quais tendem a mudar as concentrações relativas das mono e dicloraminas:

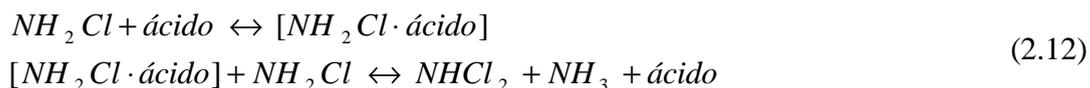
1. A conversão da monoclорamina em dicloramina devido à hidrólise de uma molécula de monoclорamina, formando HOCl.
2. O ácido hipocloroso reage com outra molécula de monoclорamina para formar dicloramina.





Estas reações não são afetadas pelo pH ou pelo tamponamento da solução.

Há outra reação que acontece em paralelo, mas que é dependente do pH e do tamponamento da solução. Ela acontece por meio de uma catálise ácida. Esta reação provavelmente ocorre entre uma monocloramina complexada ácida, a qual reage com outra monocloramina para formar dicloramina.



As reações (2.11) e (2.12), então, formam a conversão espontânea da monocloramina em dicloramina, conhecida como desproporcionamento da monocloramina. Enquanto a taxa de formação da monocloramina é dependente da concentração de amônia e cloro livre e também do pH (por causa do equilíbrio  $H^+ + OCl^- \leftrightarrow HOCl$  e  $NH_4^+ \leftrightarrow H^+ + NH_3$ ) mas não é afetada pelo tamponamento da solução, a formação da dicloramina é ácido-catalisada, em outras palavras é dependente do tamponamento da solução. Um excesso de amônia suprime a reação de desproporcionamento da monocloramina ou seja, deve haver um excesso de HOCl para que as reações (2.11) e (2.12) aconteçam.

Segundo NETTO, 1974, quando existem mono e dicloramina pode ocorrer também uma decomposição razoavelmente rápida, havendo tendências para o desaparecimento de uma ou outra dessas formas, dependendo da concentração relativa inicial, segundo a reação (2.13).



A amônia presente pode ser totalmente destruída pelo cloro como se ocorresse a reação (2.14).



Porém, para que ocorra a reação (2.14) é necessário que a relação estequiométrica entre o cloro e a amônia seja de 6,3:1, segundo WHITE, 1972.

Segundo, DELALU et al., 2001, cloraminas são compostos inorgânicos que possuem importância industrial e em pesquisas. A química das cloraminas é diversificada não somente porque o nitrogênio e o halogênio atuam como pontos reacionais, mas também devido aos diferentes modos como elas reagem. Então, estes compostos de amina halogenados podem ser considerados como liberadores de agentes halogenados e podem ser muito usados em alvejamentos, desinfecção e sanitização.

As cloraminas são mais lentas para matar microrganismos do que o cloro livre. Nas mesmas condições, tais como: tempo de contato, temperatura e faixa de pH entre 6 e 8, a

concentração das monocloraminas deve ser 25 vezes maior que a do cloro livre para obter o mesmo efeito biocida (WHITE, 1972). Porém, as monocloraminas apresentam algumas vantagens em relação ao cloro livre.

De acordo com GASH, 2002, quando cloro é adicionado a águas de abastecimento contendo certos compostos orgânicos, ocorre a formação de subprodutos halogenados. Os subprodutos facilmente formados são os trialometanos, ácidos haloacéticos e outros compostos orgânicos halogenados. Os trialometanos (THM) são suspeitos de causar câncer. TANAKA et al., 1994, ressaltam que uma das mais importantes considerações em avaliar os desinfetantes é o balanço entre a eficiência como biocida e a formação de subprodutos. O cloro tem o maior poder para gerar subprodutos indesejáveis.

IBORRA et al., 1996, complementam que a falta de água potável em muitas partes do mundo tem tornado necessária a introdução da OR na dessalinização da água do mar para obtenção de água potável. TANAKA et al., 1994, afirmam que os THMs formados na cloração da água para desinfecção, são fracamente retidos pelas membranas de OR, de modo que os THMs estarão presentes no permeado do processo de OR. Portanto, desinfetantes alternativos que não formam THMs são requeridos. Em geral, ozônio, dióxido de cloro e cloraminas podem ser adaptados como desinfetantes alternativos ao cloro. A Tabela 2.3 mostra as vantagens e desvantagens dos quatro desinfetantes mais usados no ramo de tratamento de água.

**Tabela 2.3:** Vantagens e desvantagens de quatro desinfetantes

Característica	Cloro	Ozônio	Dióxido de cloro	Cloraminas
Eficiência Biocida	Excelente	Excelente	Excelente	Moderada
Atividade biocida após a desinfecção	Bom	Nenhuma	Pouca	Muito boa
Subprodutos halogenados	Muitos	Nenhum	Nenhum	Nenhum
Custo	Mais baixo	Médio	Médio	Mais alto

GASH, 2002, complementa que as cloraminas permanecem como cloro residual na água, sendo consumidas à medida que elas entram em contato com as bactérias. Alguns desinfetantes que competem pela sua eficiência biocida e estabilidade são dados abaixo. Eficiência biocida foi considerada como a efetividade do desinfetante contra um número de vírus e bactérias na faixa de pH de 6 a 9. A estabilidade reflete a falta de reatividade com outros constituintes, que não os microrganismos e é uma medida da permanência no sistema tratado.

#### Eficiência Biocida

Ozônio > dióxido de cloro > cloro livre > cloraminas

## Estabilidade

Cloraminas > dióxido de cloro > cloro livre > ozônio

Como se pode observar, as cloraminas têm a menor eficiência biocida quando comparadas aos desinfetantes mais comuns, por outro lado são as que mais tempo permanecem no sistema de desinfecção.

A Tabela 2.4 mostra as principais características das formas das cloraminas existentes.

**Tabela 2.4:** Principais características das cloraminas.

Forma	Nome	Massa molar	pH predominante	Atividade biocida
NH <sub>2</sub> Cl	Monocloramina	52	>7	Melhor
NHCl <sub>2</sub>	Dicloramina	85	4 a 7	Alguma
NC <sub>l</sub> <sub>3</sub>	Tricloramina	119	1 a 3	Pouca
RNHCl	Cloramina orgânica	varia	-	Insignificante

GASH, 2002, ainda afirma que as cloraminas não são altamente dissociadas. Este fato e a baixa massa molar fazem das cloraminas compostos difíceis de serem removidos por OR. Como qualquer outra molécula, as cloraminas contribuem para o valor de sólidos dissolvidos totais na água e, como o cloro, são reagentes seletivos, então podem ter efeitos danosos nos processos subsequentes. Em equilíbrio com as cloraminas, estão traços de amônia e/ou íons hipoclorito.

Segundo o mesmo autor, estudos dos efeitos das cloraminas sobre membranas de OR não estão presentes na literatura. Preliminarmente, a membrana de acetato de celulose não rejeita significativa porcentagem da monocloramina. Muito parecida com o cloro, ela passa através da membrana para o lado do permeado, trabalhando como um desinfetante nos próximos passos do sistema. As dicloraminas e tricloraminas deveriam ter maiores potenciais de rejeição devido à sua massa molar maior e mais alto caráter iônico, no entanto, dados precisos não estão disponíveis. Mais limitada é a experiência com membranas do tipo poliamida. Historicamente, muito sensível a oxidantes como o cloro, o uso da membrana de PA tem sido limitado para água livre de qualquer tipo de desinfetante. Porém, as cloraminas têm um poder oxidante bem menor que o íon hipoclorito ou ácido hipocloroso. A tolerância da PA às águas contendo cloraminas deveria ser bem maior do que com cloro. Não foi encontrado na literatura nenhum estudo para desinfecção a níveis baixos e contínuos com cloraminas em sistemas de OR com membranas de PA. O conhecimento do efeito das cloraminas na membrana de PA é, porém, de muito interesse, pois o uso de um oxidante moderadamente tolerante pela membrana de PA é de extremo interesse da indústria.

TANAKA et al., 1994, acrescentam que um novo método de desinfecção, usando as cloraminas no lugar do cloro é merecedor de atenção como um método que pode ser usado no

futuro para o controle mais rígido da qualidade da água potável. BYRNE, 1995, porém, salienta que a ocasional presença de cloro livre junto com as cloraminas pode provocar danos na membrana de PA.

GASH, 2002, acrescenta que com a OR como um pré-tratamento para o tratamento com resina de troca iônica, consegue-se a eliminação de praticamente todos os íons da solução. Portanto, algumas cloraminas poderiam ser removidas por uma resina alcalina forte, mas isto não é um tratamento confiável. Outra porção de cloraminas pode se decompor em íon cloreto via oxidação no sistema de troca iônica, como acontece com o cloro. Alguma degradação via oxidação da resina catiônica poderia também ser esperada. Embora não tão severa quanto com o cloro livre, a vida da resina seria reduzida em ligeiro grau. Por enquanto, o efeito da remoção de cloraminas na troca iônica tem limitações. O carvão ativado demonstra reduzir a presença de cloraminas de 1 a 2 ppm para menos que 0,1 ppm. O mecanismo é similar à destruição do cloro livre da água, porém com as cloraminas, encontram-se subprodutos da amônia, cloreto e nitrogênio gasoso.

## Capítulo 3

### Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os equipamentos utilizados nos experimentos, bem como os tipos de membrana usados e dos produtos químicos e os métodos utilizados para as determinações analíticas.

#### 3.1 Membranas

Nos experimentos de osmose reversa foram utilizadas membranas de OR comerciais, compostas de poliamida, carregadas negativamente e suportadas em polissulfona. As membranas utilizadas no módulo para membrana plana foram provenientes do fabricante TRISEP, denominadas ACM1, e aquelas usadas no módulo em espiral foram fabricadas por FILMTEC, denominadas BW30.

Em alguns testes foram utilizadas membranas provenientes da unidade industrial do fabricante TRISEP. Essas membranas foram retiradas após 5 anos de uso no sistema de OR industrial e foram cedidas ao Laboratório de Separação por Membranas (LASEM) do Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da UFRGS.

As membranas planas ACM1 foram retiradas de módulos em espiral comerciais novos e usados, com 23,3 cm de diâmetro e 1,0 m de comprimento.

Todas as membranas foram preservadas em solução de bissulfito de sódio a 1% sob refrigeração, com o objetivo de evitar a proliferação de microrganismos.

Na Tabela **3.1** estão descritas as características das membranas utilizadas, de acordo com as informações fornecidas pelos fabricantes.

**Tabela 3.1:** Características operacionais das membranas

CARACTERÍSTICA	TRISEP ACM – TSA	FILMTEC BW30-2514
Pressão máxima de operação (bar)	41,37	41,37
Temperatura máxima de operação (°C)	45	45
pH de operação	4-11	2-11
Tolerância ao cloro livre (ppm)	<0,1	<0,1
Retenção de NaCl característica (%)	99,5	98

## 3.2 Produtos Químicos

Os reagentes utilizados nas determinações analíticas estão de acordo com a literatura que descreve os métodos aplicados.

As soluções utilizadas nos experimentos estão listadas a seguir.

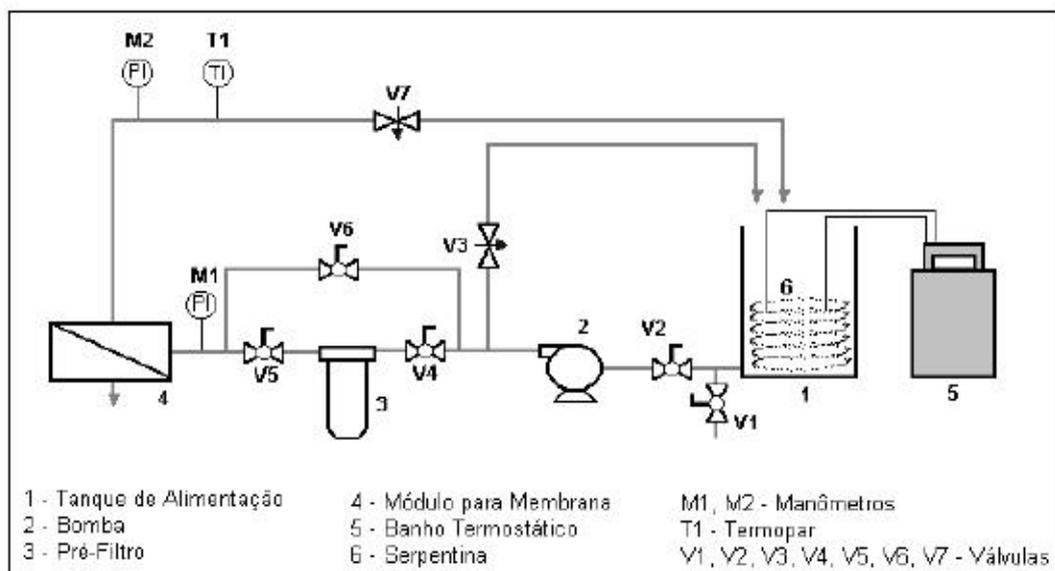
- Para a preparação das soluções de rejuvenescimento foi utilizado ácido tânico comercial ( $C_{14}H_{10}O_9$ ) da VERONESE.
- Para a limpeza química das membranas foram preparadas as soluções a partir de hidróxido de sódio (pureza analítica) da SYNTH e ácido cítrico (pureza analítica) da SYNTH.
- Para o preparo das soluções de cloraminas foram utilizados o hipoclorito de sódio (10 a 12%) da LABORPEQ, cloreto de amônio da NUCLEAR e bissulfito de sódio (pureza analítica) da SYNTH.
- Para avaliação de performance das membranas foi utilizada solução contendo 2000 ppm de NaCl (pureza analítica) da MERK.
- Para preservar as membranas ACM1-TSA foram preparadas soluções com bissulfito de sódio (pureza analítica) da SYNTH.

- Para preparar a solução tampão para pH 8 no experimento 4.6, utilizou-se o borato de sódio (pureza analítica) da SYNTH e o ácido bórico (pureza analítica) da NUCLEAR.
- Todas as soluções, com exceção das soluções de cloraminas foram preparadas com água destilada. As soluções das cloraminas foram preparadas com água deionizada, como solvente.

### 3.3 Sistema de OR

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação por Membranas. No equipamento de osmose reversa em bancada pode ser utilizado um módulo para membrana plana ou um módulo para membrana em espiral. O equipamento é composto de um tanque de alimentação, banho termostático, pré-filtro, módulo para membrana, bomba de engrenagens, manômetros, válvulas e termopar.

Na Figura 3.1 está representado um esquema do sistema de OR de bancada utilizado.

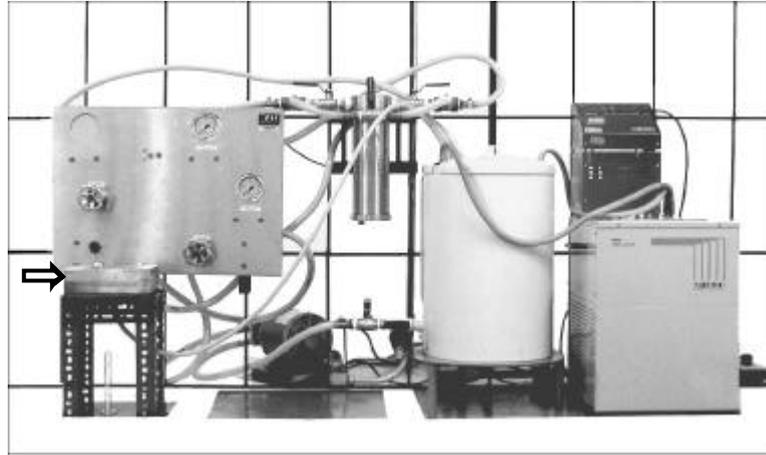


**Figura 3.1:** Esquema do sistema de OR de bancada.

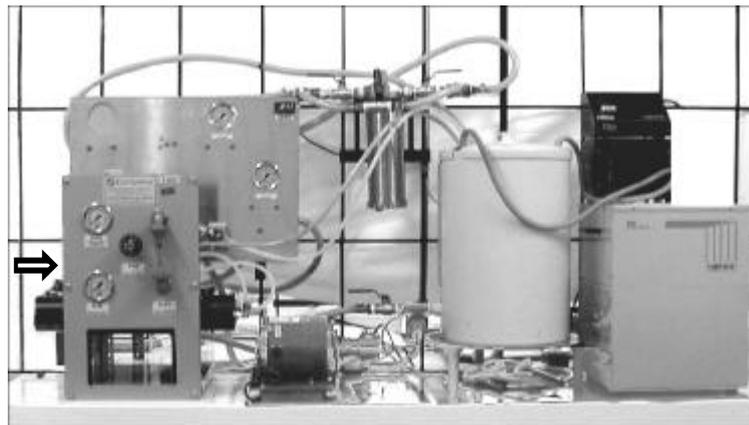
Os diferentes módulos de OR são utilizados em momentos distintos, fazendo uso em comum dos seguintes equipamentos: o tanque de alimentação com serpentina, bomba de engrenagens, banho termostático, termopar e pré-filtro.

O sistema de OR de bancada com módulo para membrana em espiral utiliza um sistema fornecido pela FLUID SYSTEMS, o qual é constituído por um conjunto independente de módulo para membrana em espiral de 6,10 cm (2,4 in) de diâmetro e 0,30 m de comprimento, válvulas e manômetros.

As Figuras 3.2 e 3.3 mostram fotos dos equipamentos, onde é possível visualizar os constituintes compartilhados pelos dois sistemas.



**Figura 3.2:** Fotografia do equipamento do sistema de OR, com módulo para membrana plana.



**Figura 3.3:** Fotografia do equipamento do sistema de OR, com módulo para membrana em espiral.

O tanque de alimentação (1) da Figura 3.1 tem capacidade para vinte litros, constituído por PVC e fornecido pela PERMUTION. Este possui válvulas de esfera na saída, sendo que a válvula (V1) drena o conteúdo do tanque em procedimentos de lavagem e a válvula (V2) isola o tanque do resto do sistema. O sistema é alimentado por uma bomba de engrenagens (2) fabricada pela PROCON em aço inox, a qual fornece pressão máxima de 17,23 bar e vazão máxima de  $7,89 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . A fim de compensar a inexistência de regulagem própria de vazão pela bomba (2), a válvula de agulha (V3) regula o fluxo de recirculação que retorna ao tanque de alimentação, ajustando-se assim a vazão de alimentação do módulo de OR. O pré-filtro de cartucho (3), modelo 1BR1, que possui carcaça em aço inox carregada com elemento filtrante de polipropileno de  $1 \mu\text{m}$ , fabricado pela CUNO, tem a função de proteger a membrana de eventuais impurezas presentes na solução de alimentação, tais como sólidos suspensos. O conjunto de válvulas (V4), (V5) e (V6) forma uma alternativa para desvio da alimentação do pré-filtro em procedimentos julgados necessários.

O módulo para membrana plana foi fabricado em aço inoxidável, e a corrente de alimentação é distribuída uniformemente por meio de uma canaleta através de uma das extremidades da seção transversal de 5,10 cm por 11,0 cm. A área permeável de membrana de 56,1 cm<sup>2</sup>, é representada por toda a superfície da membrana em contato com a corrente de alimentação. A membrana é suportada por uma placa de aço inoxidável sinterizado com 40 cm<sup>2</sup>, sendo que este elemento poroso permite o escoamento do permeado para um orifício na parte interior do módulo por onde o permeado é recolhido. Após a alimentação escoar sobre a membrana, a corrente recebe a denominação de concentrado e é recolhida por outra canaleta que a direciona para fora do módulo. Dois *O-rings* são responsáveis pela vedação entre a parte inferior e superior da membrana no módulo.

Desenhos esquemáticos da vista superior e lateral do módulo para membrana plana estão representados nas Figuras 3.4 e 3.5 .

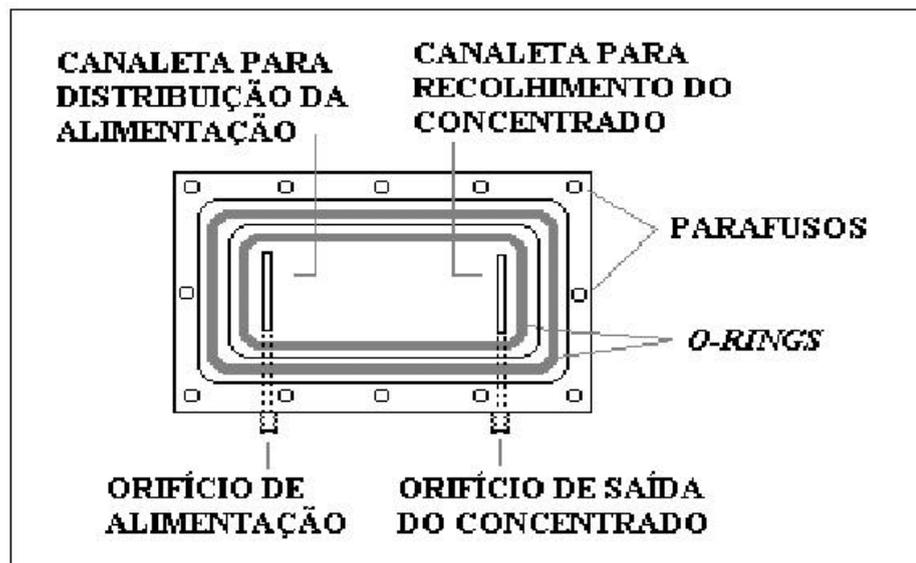
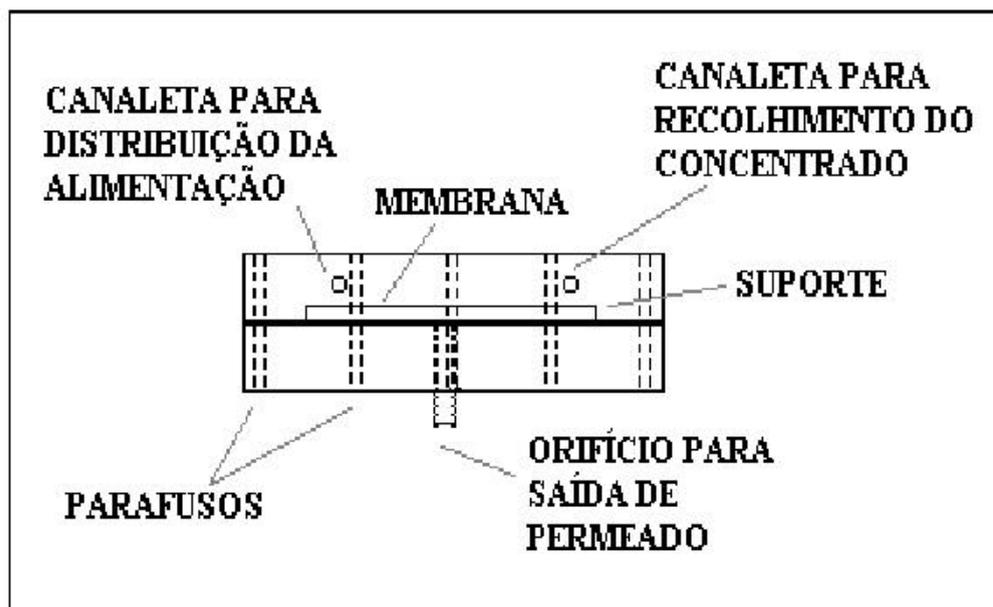


Figura 3.4: Vista superior do módulo para membrana plana.



**Figura 3.5:** Vista lateral do módulo para membrana plana.

Um indicador da temperatura, WEST 2300, com graduação decimal em graus Celsius, mostra o sinal recebido de um termopar do tipo J (T1) inserido na corrente de concentrado efluente do módulo.

Dois manômetros (M1) e (M2) colocados na corrente de alimentação e na corrente de concentrado, respectivamente, medem as pressões na entrada e na saída do módulo. Os manômetros WIKA possuem escala de 0 a 39,23 bar ( $40 \text{ kgf.cm}^2$ ), com graduação de 1,96 bar ( $2 \text{ kgf.cm}^2$ ) e precisão de 1,6% no fundo de escala.

A válvula de agulha (V7) juntamente com a válvula de recirculação (V3) permite a regulação do fluxo de alimentação e da pressão de operação do sistema.

O banho termostático (5), modelo RM 12 da LAUDA, controla a temperatura desejada com precisão de  $\pm 0,4^\circ\text{C}$ . Este equipamento possui um sistema de recirculação interno acoplado à serpentina de aço inox (6).

No módulo em espiral, a corrente de alimentação escoia axialmente, entre os espaçadores dos envelopes de membranas, tangencial às suas superfícies, e o solvente escoia radialmente através das membranas para dentro dos envelopes e em seguida em movimento espiral para o tubo central coletor de permeado.

## **3.4 Métodos Analíticos**

Neste Item serão abordados os métodos analíticos utilizados no desenvolvimentos dos experimentos.

### **3.4.1 Análise da Condutividade Elétrica**

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas com o objetivo de avaliar a performance da membrana em relação à retenção de sais. Com os valores de condutividade elétrica e, através de uma curva de calibração, foi possível transformar a condutividade em concentração de sais e avaliar a retenção alcançada pela membrana de OR.

As medidas de condutividade elétrica foram realizadas com o condutivímetro DIGIMED DM-31, eletrodo modelo DMC-010M. Segundo os fabricantes do equipamento, o erro relativo máximo das medidas realizadas por este aparelho é de 2,5%. Antes de realizar as medidas de condutividade elétrica das amostras o equipamento foi calibrado com uma solução padrão comercial.

### **3.4.2 Medidas de pH**

A medida de pH foi necessária em várias etapas do trabalho, tais como limpeza química, rejuvenescimento, avaliação da performance da membrana com a mudança de pH e ajuste de pH nas soluções preparadas de cloraminas. Para tais medidas foi usado o pHmetro DIGIMED, modelo DM20. Segundo os fabricantes, o erro relativo máximo das medidas feitas por este equipamento é de 1,97%.

### **3.4.3 Análise da Concentração de NaCl**

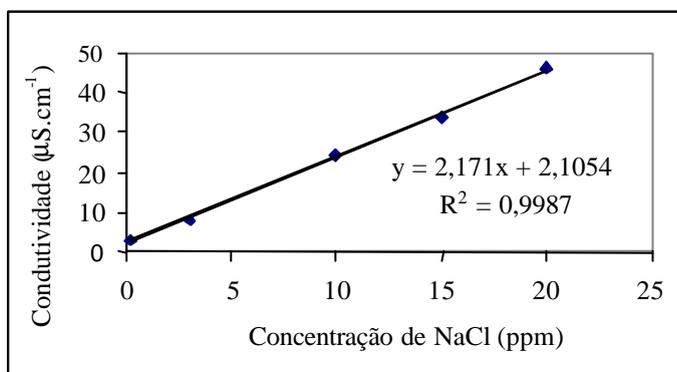
As medidas da concentração de NaCl foram feitas a partir dos valores de condutividade elétrica. De acordo com SANTOS FILHO, 1981, a condutividade elétrica da água é determinada pela presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em íons. Para converter os valores de condutividade em concentração usou-se uma curva de calibração.

A curva foi obtida a partir de 20 soluções com concentrações de NaCl de 0,2 a 2000 ppm. A Tabela 3.2 mostra os resultados obtidos da medida de condutividade elétrica das soluções de NaCl. As medições foram realizadas a 25°C.

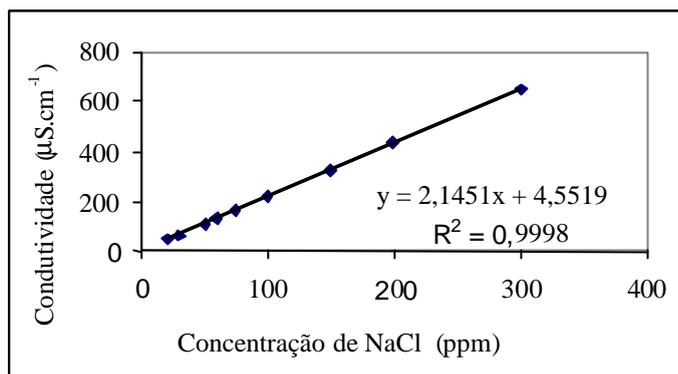
**Tabela 3.2:** Dados obtidos para a construção da curva de calibração da condutividade elétrica *versus* concentração de NaCl a 25°C.

Concentração de NaCl (ppm)	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl (ppm)	Condutividade Elétrica ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )
2000	3880	100	225
1750	3420	75	166
1500	2950	60	131,6
1250	2490	50	113,9
1000	2050	30	66,5
750	1566	20	45,9
500	1064	15	33,9
300	647	10	24,4
200	435	3	8
150	323	0,2	2,97

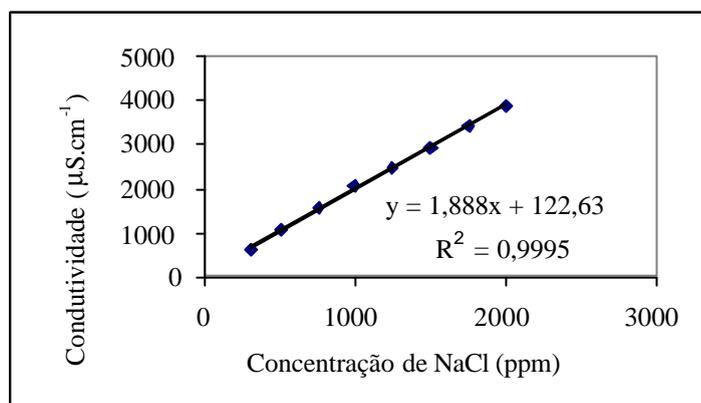
Para melhorar o ajuste da curva, os dados da Tabela 3.2 foram divididos em três intervalos de concentrações. As Figuras 3.6, 3.7 e 3.8 mostram as curvas de calibração.



**Figura 3.6:** Curva de calibração da concentração de NaCl *versus* condutividade elétrica, para a faixa de 0,2 a 20 ppm de NaCl à 25°C.



**Figura 3.7:** Curva de calibração da concentração de NaCl *versus* condutividade elétrica, para a faixa de 20 a 300 ppm a 25° C.



**Figura 3.8:** Curva de calibração da concentração de NaCl *versus* condutividade elétrica, para a faixa de 300 a 2000 ppm à 25 °C.

#### 3.4.4 Determinação das Concentrações de Cloro Livre e Cloro Combinado

As análises para determinação da concentração de cloro livre e cloro combinado foram realizadas segundo o método DPD (N, N- diethyl – p – phenylenediamine) colorimétrico e titulométrico, descrito no Standard Methods 20<sup>th</sup> (APHA, 1998). O método consiste em adicionar o indicador DPD para que reaja com o cloro livre. Em seguida, adiciona-se iodeto de potássio, que atua cataliticamente, para que o cloro combinado reaja.

No método titulométrico, as concentrações eram determinadas através da titulação com o Sulfato Ferroso Amoniacal (SFA) até a mudança da cor. O volume em mL de SFA

gasto era convertido diretamente à ppm de cloro livre e cloro combinado. Para determinar o volume de SFA gasto foi utilizada uma bureta automática TITREX 2000, da WITEG. O erro relativo máximo das medidas feitas por esse aparelho é de 0,053%, segundo seu fabricante.

Para avaliar a concentração de cloro livre e cloro combinado nas soluções preparadas nos experimentos e nas correntes de concentrado e permeado do sistema de OR, foi utilizado o método DPD colorimétrico. A leitura da cor foi feita na forma de absorvância a partir de um espectrofotômetro UV visível modelo CARRY 300, da VARIAN. Este equipamento está conectado a um computador, que possui o software Cary WinUV, que possibilita fazer as leituras e registrar os valores. Para fazer a conversão para concentração de cloro livre e combinado, foi construída uma curva de calibração. Todas as soluções foram diluídas para realização das leituras no espectrofotômetro.

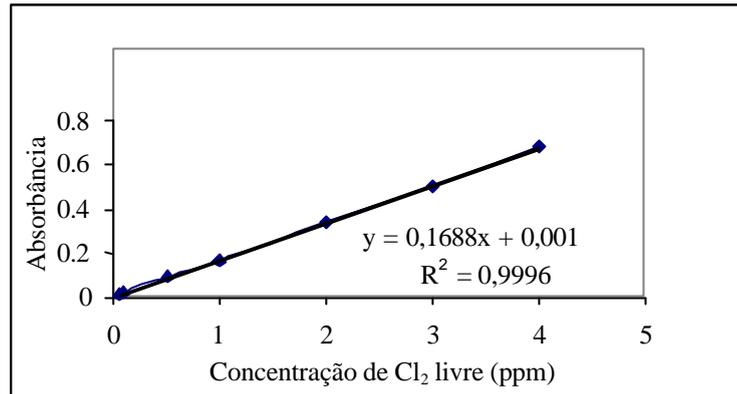
### 3.4.5 Curva de Calibração para Cloro Livre e Combinado

A curva de calibração foi feita utilizando como padrão o permanganato de potássio, de acordo com Standart Methods 20<sup>th</sup>, (APHA, 1998). Foram feitas 7 soluções padrão de permanganato de potássio, que compreende a faixa de concentração de cloro de 0,05 a 4 ppm. Os dados obtidos estão na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Dados para obtenção da curva de calibração da absorvância *versus* concentração de  $Cl_2$ .

Absorvância	Concentração de $Cl_2$ (ppm)
0,05	0,0076
0,1	0,0171
0,5	0,0923
1	0,1641
2	0,343
3	0,501
4	0,679

A Figura 3.9 mostra a curva de calibração obtida a partir da Tabela 3.3.



**Figura 3.9:** Curva da absorvância *versus* concentração de Cl<sub>2</sub> (ppm).

### 3.4.6 Cálculo Estimado do Erro Experimental

De acordo com FRAGNITO et al.,1997, ao se realizarem várias medições da mesma grandeza nas mesmas condições, a incidência de erros aleatórios faz com que os valores medidos estejam distribuídos em torno da média. Quando eles se afastam muito da média, a medida é pouco precisa e o conjunto de valores medidos tem alta dispersão. Quando o conjunto de medidas feitas está mais concentrado em torno da média diz-se que a precisão da medida é alta, e os valores medidos tem uma distribuição de baixa dispersão. Quantitativamente a dispersão do conjunto de medidas realizadas pode ser caracterizada pelo desvio padrão do conjunto de medidas, definido como:

$$S = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (3.1)$$

onde:

S = desvio padrão de um conjunto de medidas

N = número de medidas realizadas

$x_i$  = variável medida

$\bar{x}$  = média aritmética do conjunto de medidas

---

Conjuntos de medidas com desvio padrão baixo são mais precisos do que quando o desvio padrão é alto. Adicionalmente, pode-se demonstrar que um desvio padrão caracteriza o intervalo dentro do qual há 67% de probabilidade de ocorrência de um valor medido. Dito de outra forma, isto significa que se for feito um conjunto muito grande de medições, 67% delas estarão dentro do intervalo  $\bar{x} - S$  e  $\bar{x} + S$ .

Os erros referentes aos resultados de retenção de NaCl mostrados nos Capítulos 5, 6 e 7 foram estimados a partir do desvio padrão representada pela equação (3.1).

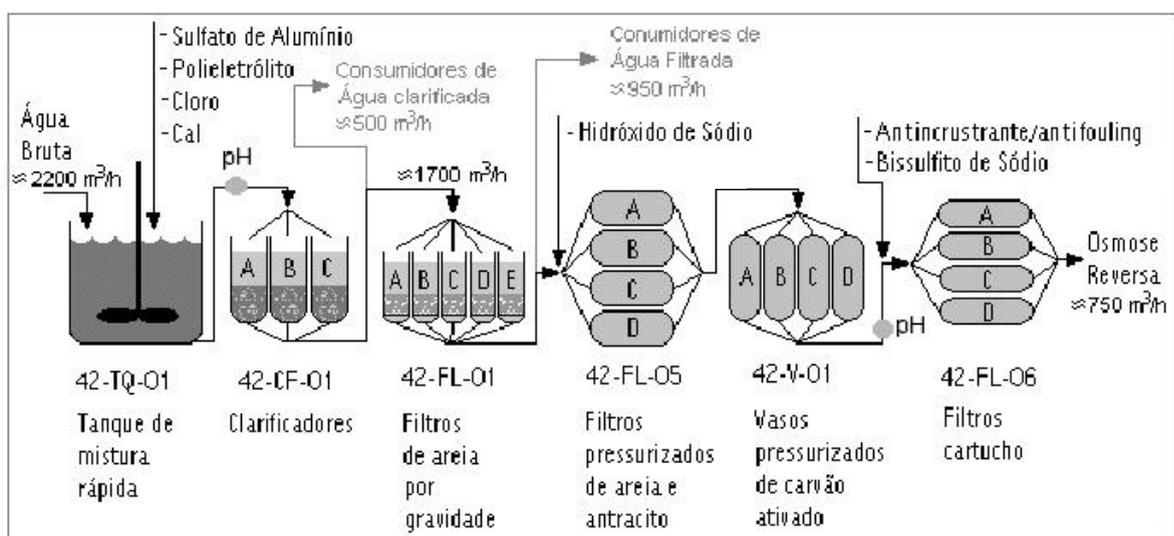
## Capítulo 4

### Descrição do Processo de OR industrial

Este capítulo apresenta uma descrição do sistema de osmose reversa industrial, objeto de pesquisa deste trabalho, que trata água para alimentar caldeiras. O capítulo abrange o sistema de pré-tratamento, a unidade industrial de OR e o sistema de pós-tratamento da OR. Também está descrito o procedimento de limpeza química das membranas.

#### 4.1 Pré-Tratamento

A Figura 4.1 mostra o esquema do pré-tratamento da água que alimenta o sistema de osmose reversa industrial.



**Figura 4.1:** Esquema do pré-tratamento da água que alimenta o sistema de OR industrial.

A água bruta é bombeada do rio para o tanque de mistura, onde são adicionados os produtos químicos para o processo de clarificação: sulfato de alumínio, polieletrólito, cal e cloro. Do tanque de mistura, a água flui para os clarificadores, onde são removidos os sólidos suspensos pelo processo de coagulação e floculação. Após a floculação, a água sofre sedimentação passando ao estado de água clarificada.

A água clarificada deve ter pH entre 5,8 e 6,0 e turbidez menor que 2 NTU (unidade nefelométrica de turbidez). Uma parte da água clarificada, ao sair dos clarificadores abastece os filtros de areia. O restante vai para um reservatório para ser usada como água de incêndio ou para abastecer de água de incêndio as indústrias vizinhas.

O sistema de filtração é alimentado por gravidade. Esta filtração tem por finalidade reter partículas suspensas e flocos de pequenas dimensões que não foram sedimentados na clarificação. O sistema possui 5 filtros de areia que operam em paralelo dos quais parte da água filtrada é utilizada como água potável e de serviço e parte recebe um pré-tratamento adicional antes de alimentar o sistema de OR.

Portanto, do tanque de água filtrada, a água vai à Unidade de Condicionamento do Sistema de Osmose Reversa (UCOR), onde há a injeção de eletrólito com o objetivo de promover uma floculação adicional de materiais em suspensão que por ventura possam ainda estar presentes nessa corrente, facilitando a filtração adiante. Esse tratamento é uma precaução adicional em termos de pré-tratamento de água para o sistema de OR.

A seguir, a água filtrada, sob pressão, alimenta os 4 filtros pressurizados que operam em paralelo. O objetivo é manter o teor de sólidos suspensos e SDI (índice de sedimentação de colóides) nos níveis adequados à operação do sistema de OR. Ainda a montante dos filtros existe um analisador/transmissor de pH e um ponto de tomada de amostra para análise de SDI na entrada e saída dos filtros.

A água filtrada segue, então, para os vasos de carvão ativado que têm como finalidade eliminar o teor residual de cloro livre advindo do pré-tratamento. Nestes vasos, o cloro livre é convertido em ácido clorídrico por adsorção nos sítios ativos do leito de carvão ativado. Após a água passar pelos vasos de carvão ativado e, como continuação do sistema de condicionamento exigido pela unidade de OR, ela é alimentada aos filtros-cartucho, responsáveis pela segurança do sistema de osmose, evitando o contato das membranas com partículas de carvão ativado que por ventura tenham escapado dos filtros a montante.

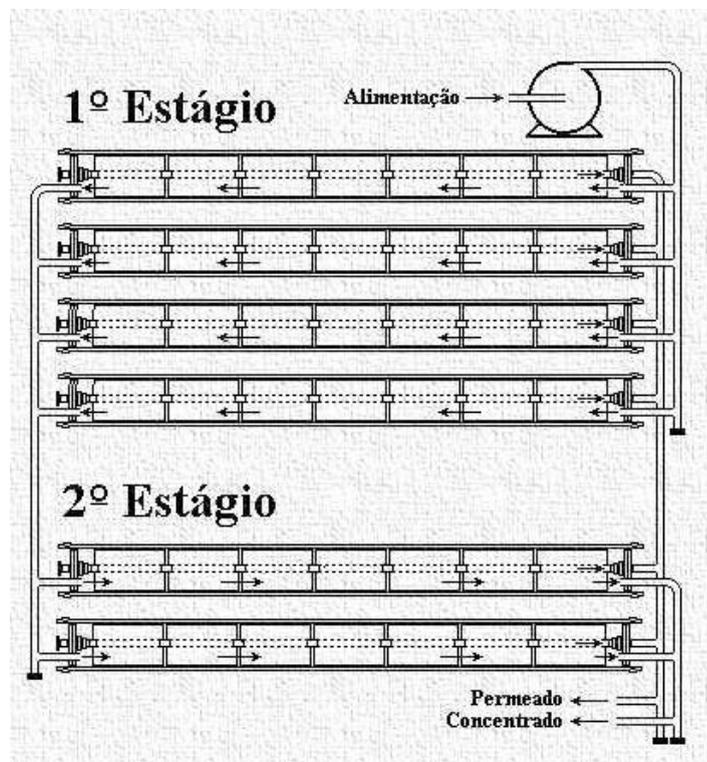
Para evitar qualquer contato das membranas com o cloro livre é adicionado bissulfito de sódio na corrente a montante dos filtros cartucho.

O sistema de pré-tratamento da alimentação da OR ainda conta com um sistema habilitado a dosar produtos químicos na corrente dos filtros pressurizados. A dosagem de produtos é feita, quando julgado necessário, destinada a diversos fins, tais como correção de pH ou adição de polieletrólitos para reduzir o SDI.

## 4.2 Sistema de Osmose Reversa

O sistema de OR é composto por cinco unidades independentes, denominados de A, B, C, D e E, totalizando uma vazão máxima de água permeada de  $600 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Cada unidade de OR possui uma bomba centrífuga responsável pela pressurização da corrente de alimentação e é formada por dois estágios. A corrente concentrada que sai do primeiro estágio alimenta o segundo estágio. O primeiro estágio é composto por 16 vasos de pressão e o segundo por 8 vasos de pressão. Desta forma diz-se que o arranjo dos vasos de pressão para a unidade é de 2:1.

A Figura 4.2 mostra uma representação dos dois estágios de uma das unidades de osmose reversa industrial.



**Figura 4.2:** Representação dos estágios do processo de osmose reversa industrial.

Cada vaso de pressão é carregado com 7 módulos em espiral de membranas compostas de poliamida suportadas em polissulfona, interconectadas entre si, que possuem 20,3 cm (8 in) de diâmetro e 1,0 m de comprimento.

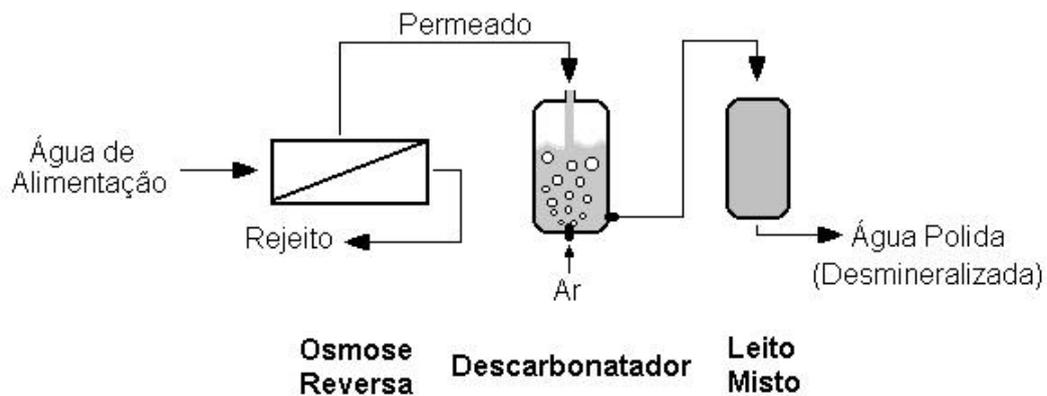
A corrente de água pressurizada é distribuída para cada um dos vasos de pressão do primeiro estágio em paralelo. A corrente segue em direção à saída de rejeito na outra extremidade do vaso de pressão e parte deste fluxo é permeado e recolhido à tubulação de permeado do primeiro estágio.

Cada conjunto de OR opera com uma recuperação de 82% da corrente de alimentação, para tanto, a vazão e a pressão da corrente de alimentação de cada conjunto de OR representam variáveis ajustadas para que os 82% de recuperação da corrente de alimentação permeiem através da membrana e atendam a demanda requerida de água desmineralizada.

A temperatura da água de alimentação não é controlada, variando conforme as condições climáticas locais. O pH é ajustado para 10 com uma dosagem de hidróxido de sódio para tornar o meio menos propício à corrosão.

### 4.3 Pós-Tratamento

A Figura 4.3 mostra um esquema do pós-tratamento da água que sai do sistema de OR.



**Figura 4.3:** Esquema do pós-tratamento da água que deixa a unidade de OR industrial.

O fluxo de permeado da OR segue através de um coletor comum para todas as unidades e em direção ao topo de duas torres decarbonatadoras operando em paralelo. As torres decarbonatadoras têm o objetivo de remover o dióxido de carbono dissolvido na água.

Do tanque de água decarbonatada, a água é enviada aos vasos de troca iônica, que têm como objetivo realizar a desmineralização complementar e final da água. Após estes tratamentos, a água é especificada como água desmineralizada com condutividade elétrica menor do que  $0,3 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . A água desmineralizada é usada para alimentar caldeiras as quais produzem vapor de superalta pressão (VS),  $113 \text{ kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$  e  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.4 Limpeza Química das Membranas de OR

Os procedimentos para limpeza química do sistema de OR foram recomendados e aprovados, no projeto de sistema, pelos fabricantes das membranas.

As limpezas químicas são realizadas separadamente em cada unidade de OR. O sistema de limpeza é constituído por um tanque de alimentação de 3 m<sup>3</sup> e uma bomba centrífuga. O procedimento consiste de duas etapas descritas a seguir:

- 1- Limpeza ácida- nesta etapa uma solução ácida de 1,7% de ácido cítrico em água desmineralizada é utilizada. O pH é ajustado para 4 com hidróxido de amônio.
- 2- Limpeza alcalina- utiliza-se uma solução de hidróxido de sódio em água desmineralizada. O pH da solução é ajustado para 11.

Os estágios de cada unidade de OR são submetidos separadamente à limpeza química, sendo que em cada estágio são realizadas as duas etapas da limpeza química, primeiramente com solução ácida e posteriormente com solução alcalina.

Em cada etapa da limpeza química, inicialmente é realizada uma lavagem com a solução de limpeza, visando remover do sistema os excessos de “fouling”, bem como preencher os módulos e tubulações com a solução. Posteriormente, é preparado um novo volume de solução, a qual é recirculada por 1 hora a 40 °C, com retorno total de concentrado e permeado ao tanque de alimentação. A pressão não deve ultrapassar 3 kgf.cm<sup>-2</sup> e a vazão deve ser de 6,25 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> em cada vaso de pressão. Após 1 hora de recirculação, as membranas são deixadas de molho na solução de limpeza por 20 minutos e enxaguadas em seguida.

A limpeza química é ainda complementada por uma desinfecção com biocida de nome comercial KATHON.

## **Capítulo 5**

# **Estudo do Efeito da Vazão de Alimentação e da Limpeza das Membranas no Processo de Rejuvenescimento**

Este capítulo abrange a metodologia experimental, os resultados e discussões dos experimentos que serviram para avaliar o efeito da vazão de alimentação e da limpeza das membranas na eficiência do processo de rejuvenescimento das membranas de OR de PA.

### **5.1 Metodologia Experimental**

Neste trabalho, em complemento ao trabalho de SILVA, 2001, estudou-se o efeito da vazão de alimentação da solução de ácido tânico no processo de rejuvenescimento, com o intuito de aplicá-lo na Unidade de Osmose Reversa industrial. O referido autor estudou o efeito de variáveis como pH da solução de rejuvenescimento e pressão da corrente de recirculação e concluiu que essas variáveis não alteram a eficiência do processo.

O procedimento de rejuvenescimento na indústria foi realizado nas mesmas condições operacionais que a limpeza química das membranas, conforme está descrito no Capítulo 4. No procedimento de limpeza das membranas industriais, não há controle da vazão de alimentação das soluções, foi, então, necessário avaliar se esta variável não altera a eficiência do processo de rejuvenescimento.

Em seguida, estudou-se o efeito da limpeza das membranas sobre a eficiência do processo de rejuvenescimento.

Os testes para avaliar a eficiência da vazão de alimentação da solução de ácido tânico sobre o rejuvenescimento foram feitos no sistema de bancada para módulo em espiral, para que tivesse uma hidrodinâmica semelhante aos módulos industriais. A membrana utilizada para fazer os testes foi previamente oxidada com cloro livre, conforme o procedimento descrito no trabalho de SILVA, 2001.

Foram realizados experimentos para duas vazões de alimentação diferentes com a solução de ácido tânico na concentração de 240 ppm. O pH da solução foi mantido em 4 e a pressão de recirculação em 2,94 bar ( $3 \text{ kgf.cm}^{-2}$ ). Os experimentos foram realizados no módulo em espiral. Esses parâmetros foram previamente determinados como ótimos no trabalho de SILVA, 2001. Os experimentos são:

**Experimento 1.1-** Rejuvenescimento com vazão de alimentação da solução de ácido tânico de  $1,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Experimento 1.2-** Rejuvenescimento com vazão de alimentação da solução de ácido tânico de  $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Após os experimentos 1.1 e 1.2 foi realizado um teste de rejuvenescimento nas membranas da Unidade de Osmose Reversa Industrial. Este teste está descrito no item 5.2.2. Devido aos resultados pouco satisfatórios obtidos neste teste, foram realizados experimentos em laboratório, utilizando as membranas industriais, com cinco anos de uso, com o intuito de analisar o efeito do rejuvenescimento em membranas bastante usadas. Antes de serem retiradas dos módulos industriais, estas membranas sofreram limpeza química.

As membranas industriais foram tiradas dos módulos em espiral, que possuem 20,32 cm de diâmetro e 1,016 m de comprimento. Estas membranas foram cortadas em tamanhos adequados para serem acopladas no módulo para membrana plana, onde foram realizados os testes de rejuvenescimento em laboratório. Os experimentos foram realizados, escolhendo aleatoriamente um pedaço de membrana para cada teste. As membranas foram utilizadas nas mesmas condições de limpeza em que elas foram retiradas da unidade industrial. Em seguida, foram feitos os mesmos testes após a limpeza química destas membranas como apresentado a seguir:

**Experimento 1.3-** Rejuvenescimento das membranas oriundas da indústria, sem limpeza química prévia, utilizando a solução padrão de NaCl como solução para avaliação de fluxo de permeado e retenção da membrana antes e depois do rejuvenescimento.

**Experimento 1.4-** Mesmo procedimento do experimento 1.3, porém utilizando como solução para avaliação da performance antes e depois do rejuvenescimento a água de alimentação da OR industrial.

**Experimento 1.5-** Rejuvenescimento das membranas oriundas da indústria, com limpeza química prévia.

No experimento 1.5, a limpeza química foi realizada em duas etapas, uma ácida, usando solução de ácido cítrico em pH 4 e uma alcalina, usando solução de hidróxido de sódio em pH 11. Cada solução ficou recirculando no sistema de OR por 1 hora, à temperatura de 40°C e pressão de 1,96 bar (2 kgf.cm<sup>2</sup>).

A performance das membranas, em cada experimento utilizando o mesmo pedaço de membrana, foi avaliada antes e após a limpeza química e após o rejuvenescimento. A temperatura, pressão, concentração e pH da solução de rejuvenescimento foram os mesmos dos experimentos 1.1 e 1.2, porém a vazão de alimentação foi mantida em  $3,05 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

### **5.1.1 Análise da Performance das Membranas**

Para avaliar a performance das membranas foram feitos experimentos de fluxo de permeado e retenção de sais, utilizando solução padrão de NaCl.

As avaliações foram feitas em condições operacionais padronizadas, com vazão de alimentação mantida em  $30,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , à temperatura de 25°C e pressão de 11,77 bar (12 kgf . cm<sup>2</sup>).

Apenas no experimento 1.4 foi utilizada, como solução para medida da performance da membrana, a água de alimentação da OR industrial, com concentração de sais expressa através de condutividade elétrica de  $139 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , que equivale a 63 ppm de NaCl.

As medidas de fluxo de permeado foram feitas 6 vezes, num intervalo médio de seis minutos cada, determinando-se o tempo requerido para completar o volume em provetas graduadas. Em seguida, fez-se a medida da condutividade elétrica do permeado e concentrado para determinação da retenção de sais. Segundo SILVA, 2001, o erro relativo máximo das medidas de fluxo de permeado foi estimado em 1,5% no processo de coleta da amostra (medida do volume e do tempo).

## **5.2 Resultados e Discussões**

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos que serviram para estudar o efeito da vazão de alimentação e da limpeza das membranas na eficiência do rejuvenescimento das membranas de OR com ácido tânico.

### 5.2.1 Efeito da Vazão de alimentação

Foram realizados dois experimentos de rejuvenescimento utilizando ácido tânico, nos quais os seguintes parâmetros foram mantidos constantes (SILVA, 2001): temperatura (40°C), pressão transmembrana (2,94 bar), concentração de ácido tânico (240 ppm) e pH (4).

A temperatura de 40 °C foi adotada porque as membranas utilizadas ACM1 e BMW30 operam com segurança nesta condição como mostra a Tabela 3.1. Além disso, a temperatura mais alta beneficia os tratamentos de rejuvenescimento, pois a dilatação térmica abre mais a estrutura da membrana e este efeito pode aumentar a penetração do agente de rejuvenescimento em direção à espessura da membrana. A pressão de 2,94 bar (3 kgf.cm<sup>-2</sup>) foi escolhida por aproximar-se aos valores de baixa pressão em que o sistema industrial de limpeza química de OR opera, já que este sistema de limpeza pode ser aproveitado para a realização do procedimento de rejuvenescimento na unidade de OR industrial. Além disso, SILVA, 2001, concluiu que a pressão da solução de alimentação, na faixa de 1,96 a 5,88 bar não exerceu influência no processo de rejuvenescimento.

Os experimentos foram realizados para membrana de módulo em espiral (BW30) a qual foi oxidada previamente com hipoclorito de sódio.

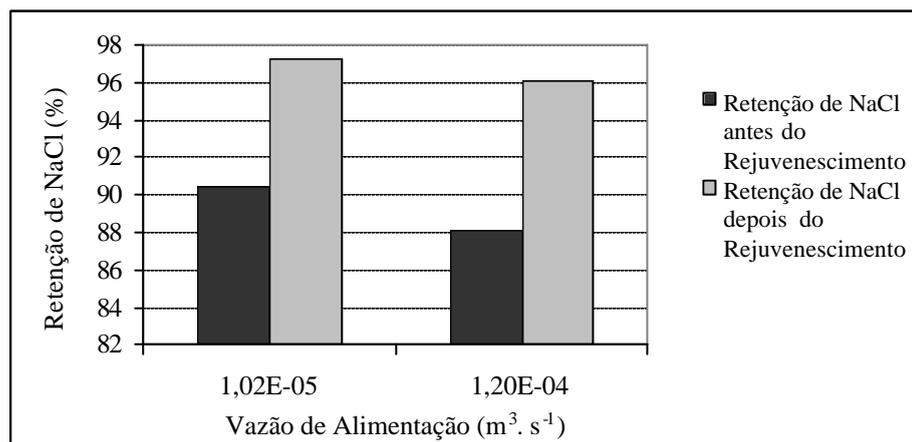
Os resultados obtidos nos experimentos 1.1 e 1.2, estão mostrados na Tabela 5.1 em função da retenção de NaCl e fluxo de permeado medidos antes e após o processo de rejuvenescimento, para as duas vazões de alimentação testadas. As condutividades elétricas foram transformadas em concentração equivalente de NaCl utilizando as curvas de calibração das Figuras 3.6, 3.7 e 3.8.

**Tabela 5.1:** Média aritmética das seis medidas realizadas em cada etapa dos experimentos que testaram a influência das vazões de alimentação da solução de ácido tânico no processo de rejuvenescimento.

Experimento	Etapa Avaliada	Retenção de NaCl (%)	Fluxo de Permeado (m <sup>3</sup> .m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup> ).10 <sup>-5</sup>
Experimento 1.1 Vazão da solução de ácido tânico = 1,02 x 10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	Antes do rejuvenescimento	90,45 ± 0,18	1,49 ± 0,02
	Depois do rejuvenescimento	97,22 ± 0,07	1,06 ± 0,06
Experimento 1.2 Vazão da solução de ácido tânico = 1,2 x 10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup>	Antes do rejuvenescimento	88,1 ± 0,13	1,52 ± 0,01
	Depois do rejuvenescimento	96,03 ± 0,09	1,17 ± 0,01

Os resultados dos experimentos 1.1 e 1.2, apresentados na Tabela 5.1, mostram que o aumento na vazão de alimentação do ácido tânico acarretou uma ligeira melhora na eficiência do rejuvenescimento. A Figura 5.1 representa uma comparação entre os dois experimentos mostrados na Tabela 5.1, onde é possível visualizar as diferenças na retenção de NaCl anterior e posterior ao tratamento de rejuvenescimento.

O rejuvenescimento na vazão de alimentação do experimento 1.1 aumentou a retenção de sais em aproximadamente 7 %, enquanto que na vazão de alimentação do experimento 1.2, que é dez vezes maior do que a do experimento 1.1, aumentou a retenção de sais em aproximadamente 8 %. Portanto, a vazão de alimentação exerce influência na melhora da retenção de NaCl da membrana após o rejuvenescimento, para os dois valores de vazão testados. Quanto ao fluxo de permeado, notam-se resultados semelhantes nos dois experimentos realizados, isto é, para ambas as vazões ocorreu um leve declínio do fluxo de permeado. A explicação para este fato é que, provavelmente, o processo de rejuvenescimento tende a “fechar” a estrutura da membrana.



**Figura 5.1:** Retenção de NaCl antes e após o rejuvenescimento para cada vazão de alimentação testada.

### 5.2.2 Teste de Rejuvenescimento na Unidade de OR Industrial

O processo de rejuvenescimento das membranas da unidade de OR foi realizado utilizando o mesmo sistema da limpeza química das membranas, descrito no Capítulo 4, onde cada estágio foi rejuvenescido separadamente. A unidade utilizada para o teste foi a unidade A, que se encontrava em estado precário já com previsão de substituição.

A solução de ácido tânico foi preparada no tanque de alimentação com capacidade de  $3 m^3$ , onde foram adicionados 3,83 kg de ácido tânico para o rejuvenescimento do primeiro

estágio e 2,9 kg para o segundo estágio. Essas quantidades foram calculadas de modo a manter a concentração de ácido tânico em 240 ppm ou maior dentro do sistema de OR, levando em conta o volume morto do sistema que é de aproximadamente 4 m<sup>3</sup> para o primeiro estágio e 2 m<sup>3</sup> para o segundo estágio. O volume morto foi calculado considerando o volume das tubulações, do filtro e dos vasos de pressão do módulo A.

### 1. Primeiro Estágio

O tanque foi alimentado com água desmineralizada e o ácido tânico. Então, adicionou-se 35 g de ácido cítrico para ajustar o pH para 4. A temperatura foi ajustada com injeção de vapor d'água para 40 °C. A pressão na entrada do sistema foi de 3,92 bar e na saída de 2,84 bar. A solução de ácido tânico ficou recirculando por 1 hora no sistema, sendo descartada em seguida.

### 2. Segundo Estágio

No segundo estágio, seguiu-se o mesmo procedimento do primeiro. A quantidade de ácido cítrico adicionado para o ajuste de pH foi de 10 g.

Após o rejuvenescimento do segundo estágio, realizou-se um enxágüe no módulo A durante 30 minutos com água desmineralizada. Após o enxágüe, o sistema voltou a operar normalmente.

Analisando os dados obtidos na indústria após o teste de rejuvenescimento, observou-se que o mesmo não alterou significativamente a performance das membranas em termos de retenção e fluxo de permeado.

## **5.2.3 Influência da limpeza da membrana**

Para avaliar os resultados obtidos no teste feito na unidade industrial, optou-se por fazer ensaios de rejuvenescimento nas membranas oriundas da indústria, que foram retiradas dos módulos descartados. Essas membranas foram usadas por 5 anos. Os experimentos 1.3 e 1.4 foram feitos com a membrana no estado em que foi retirada do módulo industrial. No experimento 1.5 foi realizada uma limpeza química nas membranas antes do processo de rejuvenescimento.

Em cada um dos experimentos foi utilizado o mesmo procedimento de rejuvenescimento. Os parâmetros foram os mesmos dos experimentos anteriores, sendo que a vazão de alimentação foi mantida em  $30,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

No experimento 1.3 foi utilizada como medida da performance da membrana antes e depois do rejuvenescimento a solução padrão de NaCl e no experimento 1.4 a água de alimentação da OR industrial. A Tabela 5.2 mostra os resultados obtidos nos experimentos 1.3 e 1.4.

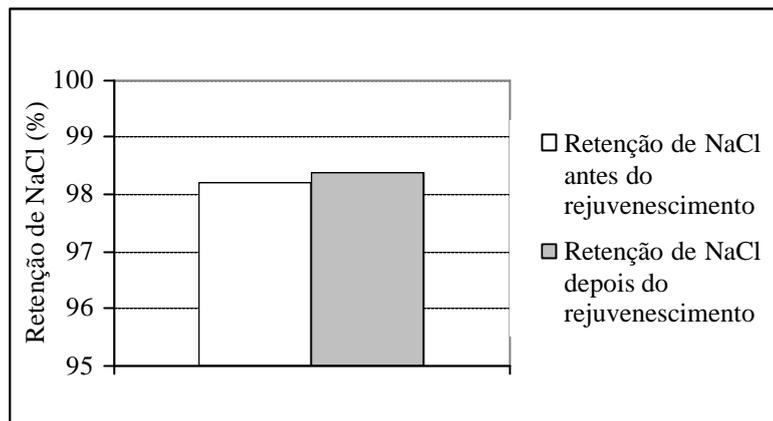
**Tabela 5.2:** Média aritmética das seis medidas realizadas em cada etapa dos experimentos que testaram o efeito do rejuvenescimento nas membranas sem lavagem química prévia.

Experimento	Etapa	Retenção (%)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\cdot 10^{-5}$
Experimento 1.3	Antes do rejuvenescimento	$98,22 \pm 0,03$	$1,63 \pm 0,06$
	Depois do rejuvenescimento	$98,4 \pm 0,04$	$1,29 \pm 0,14$
Experimento 1.4	Antes do rejuvenescimento	$97,25 \pm 0,27$	$1,78 \pm 0,04$
	Depois do rejuvenescimento	$98,22 \pm 0,05$	$1,48 \pm 0,02$

Conforme os resultados obtidos na Tabela 5.2, observa-se que houve uma baixa eficiência do rejuvenescimento em relação à retenção de sais em membranas nas condições oriundas do módulo industrial.

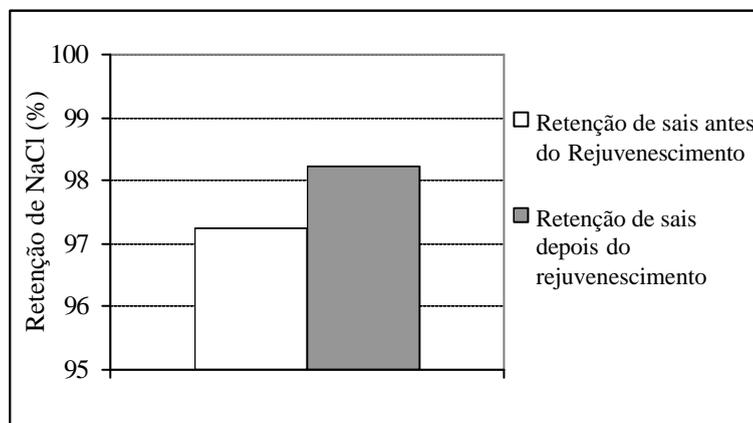
Em relação ao fluxo de permeado, nota-se que nos experimentos 1.3 e 1.4 quando a retenção aumentou o fluxo diminuiu. Ou seja, quanto menor o valor da retenção de sais pela membrana, maior passagem de sais e de solvente, aumentando o fluxo de permeado e sua concentração de sais.

A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos com o rejuvenescimento no experimento 1.3 em relação aos dados de retenção de sais da membrana. A performance da membrana foi determinada antes e após o rejuvenescimento com ácido tânico.



**Figura 5.2:** Comparação entre a retenção de NaCl antes e após o processo de rejuvenescimento da membrana industrial sem limpeza química prévia.

Na Figura 5.3, estão apresentados os resultados do experimento 1.4 em relação à retenção de sais. Os valores de retenção da membrana, em termos de NaCl e sais diferiram dos valores encontrados no experimento 1.3, indicando que a presença de outras substâncias, tal como sílica e algum material orgânico, exerce influência sobre a retenção de sais.



**Figura 5.3:** Comparação entre a retenção de sais da solução de alimentação da OR industrial antes e após o processo de rejuvenescimento da membrana sem limpeza química prévia.

Resolveu-se, então, fazer uma limpeza química nas membranas, pois verificou-se que as mesmas estavam muito sujas, apesar de terem sido lavadas antes da retirada do módulo industrial.

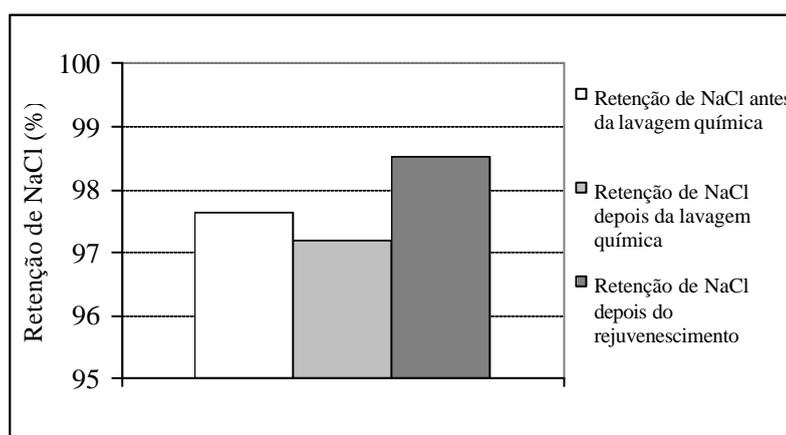
As membranas foram avaliadas antes e depois da limpeza química e depois do rejuvenescimento em termos de retenção de sais e fluxo de permeado. A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos.

**Tabela 5.3:** Média aritmética das seis medidas realizadas no experimento que testou o efeito do rejuvenescimento nas membranas após lavagem química.

Etapa	Retenção (%)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\cdot 10^5$
Antes da limpeza	$97,64 \pm 0,08$	$1,62 \pm 0,02$
Depois da limpeza	$97,20 \pm 0,05$	$1,945 \pm 0,01$
Depois do rejuvenescimento	$98,51 \pm 0,02$	$1,442 \pm 0,01$

Analisando a Tabela 5.3, observa-se que a retenção de sais pela membrana teve uma redução no valor de retenção após a limpeza química, passando de 97,64 % para 97,20 %. Esse fato pode estar associado à sujeira acumulada na membrana industrial após tantos anos de uso, que poderia estar servindo de barreira à passagem de sais pela membrana. Após o rejuvenescimento, a retenção passou de 97,2 % para 98,5 %.

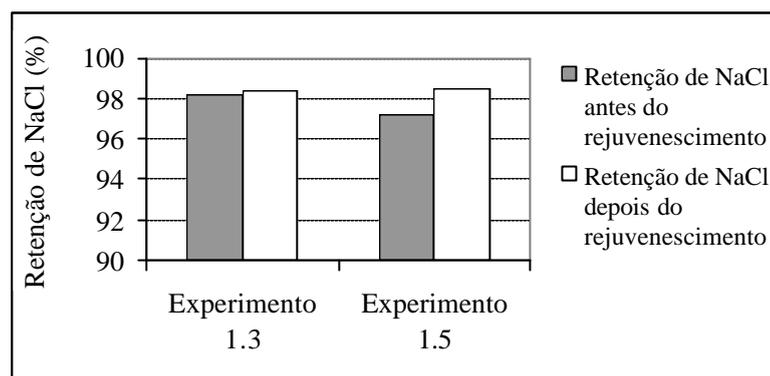
A Figura 5.4 representa uma comparação entre os valores de retenção de NaCl do experimento 1.5, onde é possível visualizar as diferenças na retenção de NaCl antes e depois da limpeza química e após o tratamento de rejuvenescimento.



**Figura 5.4:** Retenção de NaCl da membrana antes e depois da limpeza química e depois do rejuvenescimento com a membrana limpa.

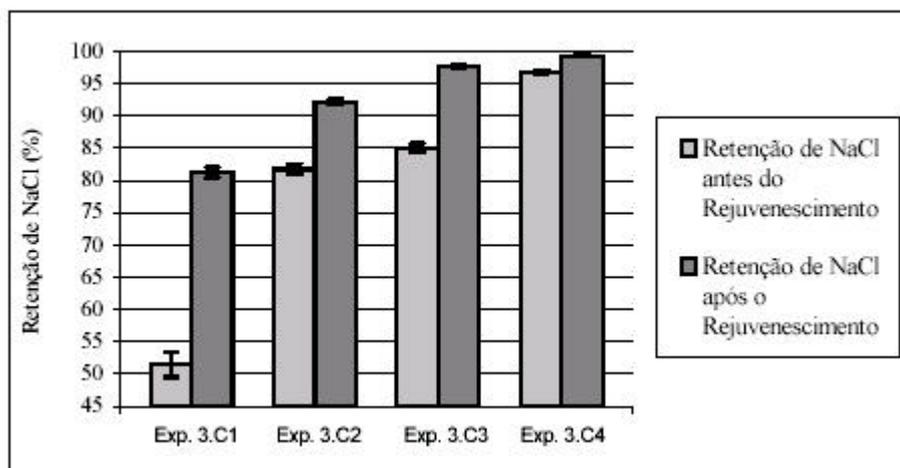
Em relação ao fluxo de permeado, os resultados mostrados na Tabela 5.3 indicam comportamento inverso às retenções de NaCl pela membrana, como foi observado nos experimentos anteriores.

A Figura 5.5 mostra uma comparação entre os resultados obtidos em termos de retenção de NaCl antes e depois do rejuvenescimento da membrana suja (experimento 1.3) e antes e depois do rejuvenescimento da membrana após limpeza química prévia (experimento 1.5). Cada um desses experimentos utilizou um pedaço de membrana diferente.



**Figura 5.5:** Comparação entre os resultados de retenção de NaCl antes e após o rejuvenescimento de uma membrana suja e de uma membrana após lavagem química.

Analisando a Figura 5.5, nota-se que no experimento 1.5, com a membrana limpa, o rejuvenescimento alcançou melhores resultados do que no experimento 1.3 feito com a membrana suja, demonstrando que a limpeza química feita na indústria no módulo em espiral não é suficientemente eficiente quando comparada à limpeza feita com a superfície da membrana exposta ao fluxo em um módulo de membrana plana. Porém, não se chegou a resultados tão satisfatórios quanto os realizados com a membrana nova e totalmente isenta de qualquer tipo de “fouling” no trabalho de SILVA, 2001, que está mostrado na Figura 5.6.



**Figura 5.6:** Resultados obtidos nos experimentos de rejuvenescimento realizados no trabalho de SILVA, 2001.

Em cada experimento realizado por SILVA, 2001, foram usadas membranas com níveis de degradação diferentes. As membranas utilizadas pelo autor foram membranas compostas por um fino filme de poliamida suportadas em polissulfona carregadas negativamente, provenientes, do fabricante TRISEP (as mesmas utilizadas no presente trabalho). No experimento 3.C1, a membrana foi degradada até alcançar a retenção de NaCl de 51,45 %, passando para 81,21 % de retenção após o rejuvenescimento. No experimento 3.C2, a retenção passou de 81,72 % para 92,10 %, no experimento 3.C3, a retenção passou de 84,98 % para 97,67 % e no experimento 3.C4, a retenção passou de 96,80 % para 99,30 %. Nota-se que quanto maior a degradação provocada, maior foi a eficiência do rejuvenescimento em termos de ganho de retenção de NaCl. Contudo, os valores mais altos de retenção de NaCl, após os rejuvenescimentos, foram obtidos nas membranas menos degradadas.

Comparando os resultados obtidos por SILVA, 2001, com os resultados obtidos nos experimentos 1.3 e 1.5, nota-se que nas membranas novas degradadas artificialmente, alcançaram-se resultados mais satisfatórios em termos de recuperação de retenção de sais do que nas membranas oriundas da indústria. Pois, mesmo com retenções superiores a 98 % nas membranas industriais, não se alcançaram os resultados esperados que seriam de retenções acima de 99 %, como nos experimentos realizados no trabalho do autor acima citado.

Suspeita-se, então, que o procedimento de limpeza química adotado não seja suficiente para limpar a membrana após tantos anos de uso. Talvez, a membrana esteja com algum tipo de “fouling” que não pode ser removido apenas com a limpeza química feita com uma etapa ácida e outra básica.

## Capítulo 6

# Análise do Efeito do pH e da Temperatura na Retenção de Sais e no Fluxo de Permeado

Este capítulo abrange a metodologia experimental, os resultados e discussões dos experimentos que serviram para avaliar o efeito do pH e da temperatura na retenção de sais e no fluxo de permeado das membranas de OR.

### 6.1 Metodologia Experimental

Foram feitos experimentos com o objetivo de analisar o efeito do pH e da temperatura na retenção de sais pela membrana e no fluxo de permeado. O fluxo de permeado foi medido em diversos valores de pH e temperatura. O pH foi ajustado usando soluções de hidróxido de sódio e ácido cítrico. A faixa de pH testada foi de 5 a 10 e a faixa de temperatura foi de 11,5 a 35°C. A retenção de sais foi medida na faixa de temperatura de 18° a 40°C, nas pressões de 1,96 a 11,77 bar (2 a 12 kgf.cm<sup>2</sup>). Para avaliar o efeito do pH foram realizadas medidas da performance da membrana com a solução padrão de NaCl e com a água de alimentação da OR industrial. Os testes com variação de pH foram feitos mantendo-se constantes os seguintes parâmetros: temperatura de 25 °C e pressão de 11,77 bar. As medidas de performance foram feitas de acordo com o item 3.2.1.2 para os experimentos relacionados a seguir:

**Experimento 2.1-** Medidas de retenção de sais em pH 5, 7 e 10, com solução de NaCl padrão à temperatura de 25 °C.

**Experimento 2.2-** Medidas de retenção de sais em pH 5, 7 e 10, com água de alimentação industrial à temperatura de 25 °C.

**Experimento 2.3-** Medidas de fluxo de permeado na faixa de temperatura de 11,5° a 35°C, utilizando solução padrão de NaCl.

**Experimento 2.4-** Medidas de retenção de sais na faixa de temperatura de 18° a 40°C, em pressão de 1,96 a 11,77 bar (2 a 12 kgf.cm<sup>-2</sup>), utilizando solução padrão de NaCl.

Nos experimentos 2.3 e 2.4, o pH da solução de NaCl não foi ajustado, mantendo-se no mesmo valor da água destilada, pH em torno de 5.

## 6.2 Resultados e Discussões

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados com o objetivo de analisar a influência do pH e da temperatura na retenção de sais e no fluxo de permeado.

### 6.2.1 Influência do pH na retenção de sais pela membrana

Para ajustar o pH no experimento 2.1, foi acrescentado à solução padrão de NaCl hidróxido de sódio ou ácido cítrico. Em cada pH, foi feita a medida de retenção de sais e fluxo de permeado. A faixa de pH testada no experimento 2.1 foi de 5 a 10. Esta faixa foi escolhida por se tratar da faixa de pH mais usual de operação nos sistemas industriais de OR e levando em consideração os limites de pH tolerados pela membrana.

Os mesmos testes foram feitos com a água de alimentação da OR industrial, experimento 2.2, para avaliar o efeito do pH na retenção de sais pela membrana em soluções industriais contendo diversos componentes em concentrações diferentes.

Todos os experimentos foram feitos com membranas novas ACM1 no módulo para membrana plana.

A Tabela 6.1 mostra os resultados obtidos para retenção e fluxo de permeado em cada experimento.

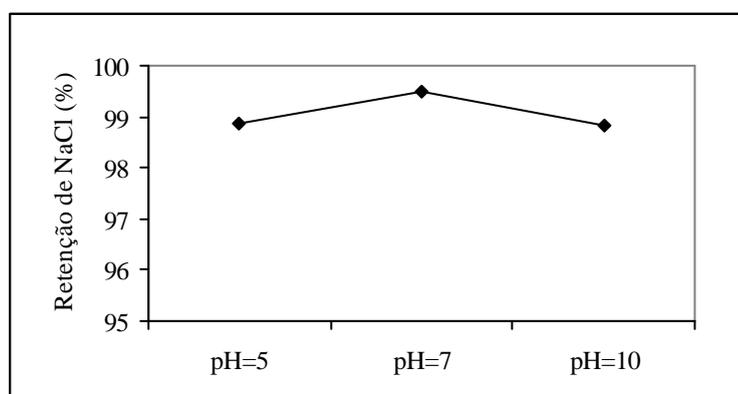
**Tabela 6.1:** Valores médios de retenção e fluxo de permeado obtidos nos experimentos de variação de pH para solução padrão e industrial.

Experimento	pH	Solução	Retenção (%)	Fluxo de Permeado x 10 <sup>-5</sup> (m <sup>3</sup> . m <sup>-2</sup> . s <sup>-1</sup> )
Experimento 2.1	5	Padrão	98,86 ± 0,13	0,64 ± 0,004
	7	Padrão	99,48 ± 0,02	0,77 ± 0,005
	10	Padrão	98,84 ± 0,03	0,61 ± 0,008
Experimento 2.2	5	Industrial	92,55 ± 1,04	0,77 ± 1,85
	7	Industrial	93,07 ± 1,74	0,73 ± 1,85
	10	Industrial	93,88 ± 0,72	0,71 ± 0,77

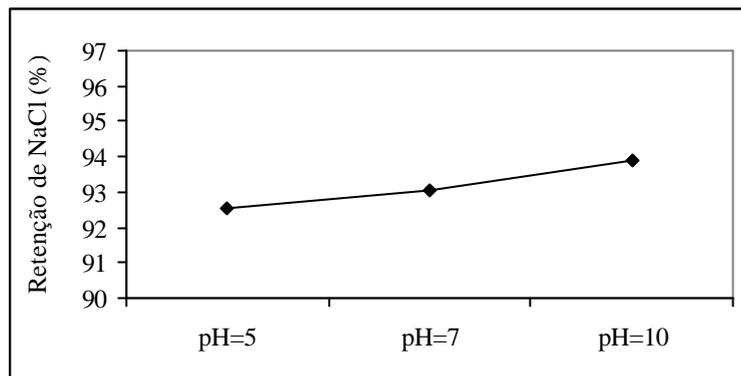
Observando a Tabela 6.1 é possível notar que os experimentos nos quais foram utilizados a solução padrão de NaCl, apresentaram uma retenção de sais mais elevada em pH neutro, alcançando um valor de 99,48 %. Em pH ácido ou básico, a retenção de sais foi praticamente a mesma. Em relação ao fluxo de permeado, em pH neutro, observou-se que o fluxo foi maior.

Nos experimentos onde foi utilizada a água industrial, a melhor retenção de sais foi em pH alcalino, 93,88%, cujo valor foi bem próximo do pH neutro, 93%. Enquanto que em pH ácido, a retenção foi menor, 92,5%. Em relação ao fluxo de permeado, em pH ácido observou-se que o fluxo foi maior. Esta diferença pode indicar que a solução industrial apresenta componentes que interagem entre si e/ou com a membrana no sentido de diminuir o fluxo à medida que o pH aumenta.

As Figuras 6.1 e 6.2 mostram a variação da retenção de sais pela membrana, utilizando a solução padrão e a solução de alimentação industrial na faixa de pH testada, respectivamente.



**Figura 6.1:** Retenção da membrana em diferentes valores de pH, usando uma solução de NaCl a 2000 ppm.



**Figura 6.2:** Retenção da membrana em diferentes valores de pH, usando uma solução de alimentação de OR industrial.

Observando as Figuras 6.1 e 6.2, é possível notar a diferença de comportamento da solução padrão e da solução industrial em relação à mudança de pH. A solução padrão apresentou a melhor retenção de sais em pH neutro, enquanto que para a solução industrial, à medida que o pH aumentou, a retenção de sais também aumentou. Esse comportamento deve ter relação com o tipo da solução e seus constituintes e como estes interagem entre si e com a membrana. Por exemplo, a sílica, que está presente em grande quantidade na solução industrial, tem a sua solubilidade aumentada com o pH. Talvez esse fato esteja relacionado com a maior retenção em pH mais alto. Além disso, deve-se levar em consideração a grande diversidade de espécies que estão contidas na água de alimentação da OR industrial.

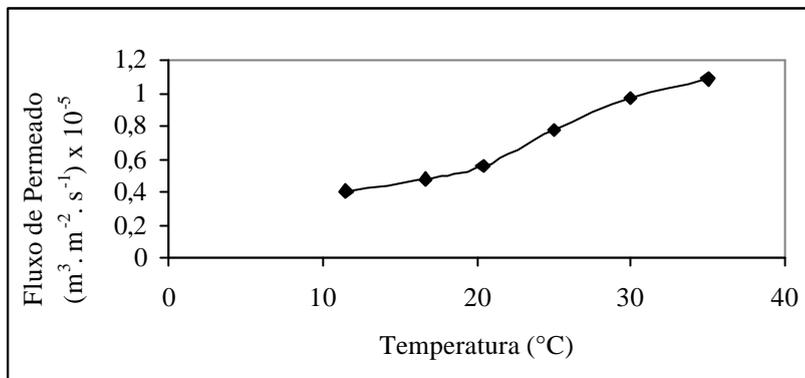
### **6.2.2 Influência da Temperatura no Fluxo de Permeado e na Retenção de Sais pela Membrana**

Como em algumas indústrias não há controle da temperatura no sentido de mantê-la sempre em torno dos 25°C, esse estudo foi realizado para avaliar a perda na qualidade do permeado com o aumento da temperatura e a queda no fluxo de permeado com a diminuição da temperatura.

O experimento 2.3 foi feito com o objetivo de avaliar a mudança no fluxo permeado durante o inverno na unidade de OR industrial, onde a temperatura da água pode chegar a 10°C e verificar a importância de um controle na temperatura da água de alimentação do sistema de OR industrial.

O experimento foi feito na unidade de bancada de OR com módulo para membrana plana ACM1. Nesse teste, a temperatura mínima que se conseguiu atingir foi de 11,5°C devido às limitações do sistema de resfriamento do equipamento de OR.

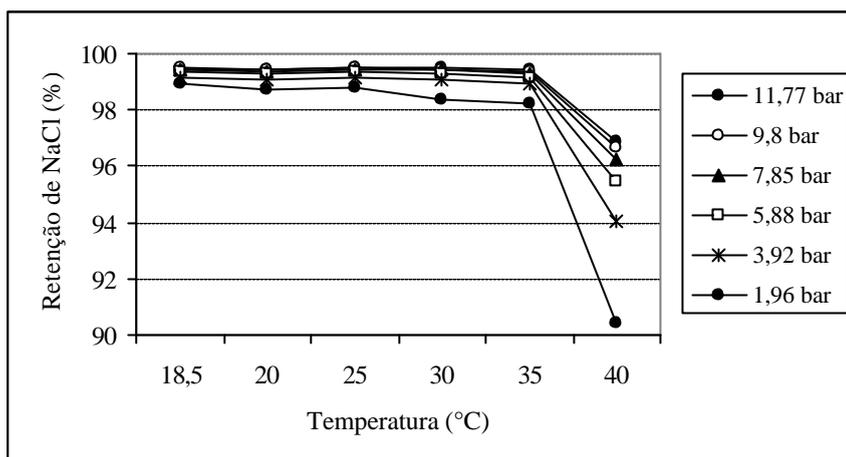
A Figura 6.3 mostra a variação do fluxo de permeado com a temperatura, na faixa de 11,5 a 35°C.



**Figura 6.3:** Variação do fluxo de permeado com a temperatura na pressão de 11,77 bar.

Analisando a Figura 6.3, pode-se notar que na faixa de temperatura de 30 a 35 °C, a variação do fluxo de permeado não é tão acentuada, porém quando a temperatura é menor que 30°C, a diminuição do fluxo é mais sensível às mudanças na temperatura. Nos dias de inverno em que a temperatura da água de alimentação do sistema de OR industrial chega a quase 10°C, uma grande perda no fluxo de permeado é observada. Esse fato pode estar associado a uma maior contração das cadeias poliméricas das membranas de PA e à maior viscosidade da água em baixas temperaturas. Com isso, uma quantidade maior de energia é gasta para que a taxa de produção de permeado seja a mesma.

Foram realizados outros testes para avaliar a influência da temperatura na retenção de sais pela membrana em diferentes valores de pressão de alimentação (1,96, 3,92, 5,88, 7,85, 9,8 e 11,77 bar). A faixa de temperatura testada foi de 18 a 40°C. A Figura 6.4 mostra os resultados obtidos para o experimento 2.4 em relação à retenção de sais em função da temperatura para cada pressão testada.



**Figura 6.4:** Influência da temperatura na retenção de NaCl pela membrana de OR, na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar.

Como se pode observar na Figura 6.4, até a temperatura de 30°C, não há uma mudança significativa da qualidade do permeado em termos de retenção de NaCl, porém a partir de 35°C, observa-se uma diminuição na retenção salina pela membrana, principalmente a baixas pressões e ao se atingir a temperatura de 40°C, nota-se uma queda muito acentuada da retenção. Esse comportamento foi semelhante para todas as pressões testadas.

Como foi visto no experimento 2.3, à medida que a temperatura diminui, o fluxo de permeado diminui. Este fato pode estar ligado à retração das cadeias poliméricas da membrana. Com o aumento da temperatura, deve-se esperar um comportamento contrário. A membrana estará mais “aberta”, facilitando a passagem de solvente e de sais, fazendo com que a retenção diminua e o fluxo de permeado aumente. A queda na retenção de sais com o aumento da temperatura para as pressões de 11,77, 9,8 e 7,85 bar foi em média de 3%, chegando a 8 % de queda na retenção de NaCl na temperatura de 40 °C na pressão de 1,96 bar.

Os resultados experimentais mostram que em temperaturas baixas o fluxo permeado diminui e que altas temperaturas comprometem a qualidade do permeado em termos de retenção de sais. Portanto, este parâmetro deve ser otimizado e controlado para se obter uma relação entre o fluxo e a qualidade do permeado economicamente viável.

## **Capítulo 7**

# **Estudo do Efeito das Cloraminas nas Membranas de OR de PA**

Este capítulo abrange a metodologia experimental, os resultados e discussões dos experimentos realizados para avaliar o efeito das cloraminas nas características das membranas de OR de PA. Estes experimentos envolveram duas etapas: desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de uma solução rica em monocloraminas e isenta de cloro livre e avaliação do efeito destas soluções nas membranas de OR.

### **7.1 Metodologia Experimental**

Neste item foi abordada a metodologia utilizada nos experimentos para avaliar o efeito das cloraminas nas membranas de OR de PA.

#### ***7.1.1 Desenvolvimento de uma Metodologia para Obtenção de Soluções Ricas em Monocloraminas***

Com o objetivo de avaliar o poder oxidante das cloraminas sobre as membranas de PA de OR foi desenvolvida uma metodologia que envolveu duas etapas, que estão mostradas a seguir. Em todos os experimentos, as soluções de cloraminas foram preparadas de acordo com a metodologia descrita no item 7.1.1.1.

### *7.1.1.1 Metodologia para Preparo das Soluções de Monocloraminas*

- 1- Pesar a quantidade de cloreto de amônio desejada e colocar no balão volumétrico;
- 2- Adicionar água deionizada e agitar;
- 3- Acrescentar o volume desejado de hipoclorito de sódio no balão;
- 4- Adicionar solução tampão de borato de sódio e ácido bórico;
- 5- Ajustar o pH com hidróxido de sódio para 8,3 e agitar;
- 6- Deixar reagir por 30 minutos;
- 7- Pesar o bissulfito de sódio e adicionar à solução;
- 8- Ajustar o pH e completar o volume do balão com água deionizada.

O item 4 foi realizado apenas no experimento 4.6.

O item 8 na parte de ajuste de pH foi realizado nos experimentos 4.5 e 4.6.

### *7.1.1.2 Escolha de um método de análise para a concentração das cloraminas*

Na escolha de um método confiável de análise de cloro livre e cloro combinado, foram feitos testes utilizando o método DPD titulométrico e o método DPD colorimétrico descritos no STANDART METHODS, 1998. Os testes consistiram no preparo da solução de cloraminas seguindo a metodologia descrita por TANAKA et al., 1996, como base para o preparo das soluções e comparação dos resultados obtidos. Após o preparo das soluções foi feita a análise das concentrações de cloro livre e combinado resultante na solução. Os resultados obtidos utilizando os dois métodos de análise foram comparados com os resultados apresentados por TANAKA et al., 1996. Os testes realizados estão identificados como:

**Experimento 3.1-** Análise da concentração de cloro livre e combinado pelo método DPD titulométrico.

**Experimento 3.2-** Análise da concentração de cloro livre e combinado pelo método DPD colorimétrico.

### *7.1.1.3 Escolha das concentrações de reagentes ótimas para obtenção de uma solução rica em monocloraminas*

Esta fase envolveu a pesquisa das concentrações ótimas de hipoclorito de sódio e cloreto de amônio que devem ser utilizadas para obter soluções ricas em monocloraminas. Além disso, para eliminação total do cloro livre, foram feitos ensaios adicionando quantidades

diferentes de bissulfito de sódio e avaliou-se o efeito do bissulfito nas concentrações das cloraminas em solução.

**Experimentos 3.3 a 3.16-** Preparo de soluções de cloraminas, variando a concentração de hipoclorito de sódio, cloreto de amônio e bissulfito de sódio.

### ***7.1.2 Estudo do Efeito das Cloraminas nas Membranas de PA de OR***

Esta etapa envolveu dois tipos de experimentos: o primeiro foi feito com a membrana fora do sistema de OR, onde a mesma foi colocada em banho numa solução de cloraminas por alguns dias. O segundo foi realizado no sistema de OR com módulo para membrana plana.

#### **1. Experimentos para avaliar o efeito da solução de cloraminas sobre as membranas de PA**

Para avaliar o efeito das cloraminas em membranas de PA, preparou-se uma solução com 700 ppm de hipoclorito de sódio ( $\text{Cl}_2$ ), 635 ppm de cloreto de amônio e 70 ppm de bissulfito, obtendo-se uma solução com 400 ppm de monocloraminas e colocaram-se as membranas em banho nesta solução. As membranas foram testadas após 24, 48 e 72 horas de imersão. A avaliação do desempenho das membranas em relação à retenção de sais e ao fluxo permeado foi realizada utilizando uma solução padrão de NaCl. Os valores obtidos com as membranas após 24, 48 e 72 horas foram comparados com os valores obtidos para uma membrana nova. Com o objetivo de manter as membranas sob concentração constante de monocloraminas, a solução de imersão foi trocada periodicamente, pois verificou-se que a concentração da mesma varia com o tempo. É importante salientar que cada teste foi realizado com pedaços diferentes da mesma membrana imersos na mesma solução.

**Experimento 4.1-** Medida da performance da membrana após 24, 48 e 72 horas em banho na solução de cloraminas, utilizando uma solução padrão de NaCl.

A fim de averiguar o efeito da pressão no processo de oxidação das membranas, efetuou-se um ensaio com solução de cloro livre, onde a membrana foi deixada imersa por 24 horas. O resultado desta análise foi comparado com os resultados obtidos por SILVA, 2001, que estudou o efeito do cloro livre nas membranas no módulo de OR em operação.

**Experimento 4.2-** Medida da performance da membrana após 24 horas em banho na solução de hipoclorito de sódio a 500 ppm, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

O experimento 4.2 foi feito nas mesmas condições que o experimento 4.1, porém utilizou-se uma solução de hipoclorito de sódio a 500 ppm de cloro livre, no lugar da solução de cloraminas, por 24 horas. Então, verificou-se a performance da membrana e comparou-se com a de uma membrana nova.

## 2. Experimentos para avaliar o efeito da solução de cloraminas sobre as membranas de PA no sistema de OR

Nesta fase, foram feitos testes com membranas de PA no sistema de OR, onde a solução de cloraminas circulou durante várias horas sob pressão. Os experimentos foram feitos em condições padrão, tal como no trabalho de SILVA, 2001. A pressão através da membrana foi mantida em 7,85 bar (8 kgf.cm<sup>-2</sup>), a temperatura em 25°C e a vazão de alimentação em 30,5x10<sup>-6</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Em cada experimento foi utilizada uma membrana nova do tipo ACM1.

Para avaliar o poder de oxidação das cloraminas sobre as membranas de PA foram utilizadas concentrações elevadas a fim de simular um longo período de exposição em curto tempo. A concentração de monoclорaminas foi monitorada e controlada durante todo o experimento, sendo medida periodicamente pelo método DPD colorimétrico.

Os experimentos realizados estão descritos a seguir:

**Experimento 4.3-** A solução ficou recirculando por 8 horas, sendo trocada após 4 horas de experimento. Cada solução foi preparada a uma concentração média de monoclорamina de 250 ppm e pH 8.

**Experimento 4.4-** A solução de cloraminas ficou, no sistema de OR, em contato com a membrana por 4 dias, sendo que em operação, 8 horas por dia. No final das 8 horas, o sistema ficou parado, mas a membrana permanecia em contato com a solução até o dia seguinte. A fim de manter a concentração da solução de cloraminas constante, a solução foi trocada a cada duas horas enquanto o sistema estava em operação. Cada solução foi preparada a uma concentração média de monoclорamina de 200 ppm e pH 8.

**Experimento 4.5-** O mesmo procedimento do experimento 4.4 foi utilizado, porém ajustou-se o pH da solução após a adição do bissulfito de sódio para que este se mantivesse na faixa de 7 durante todo o experimento. Cada solução foi preparada a uma concentração média de monoclорaminas de 46 ppm e pH 8.

**Experimento 4.6-** Neste experimento, adicionou-se à solução e cloraminas uma solução tampão em pH 8 de borato de sódio e ácido bórico. A concentração de monoclорaminas nas soluções iniciais foi em média de 1500 ppm e pH 8. O tempo de contato neste experimento foi de 3 dias, sendo que 10 horas por dia com o módulo de OR em operação. A concentração das monoclорaminas se manteve durante todo o experimento maior do que 700 ppm.

Vale ressaltar que, em cada experimento, no preparo de soluções de cloraminas, utilizou-se sempre a mesma quantidade de reagentes, porém verificou-se que a concentração inicial de monoclорaminas obtida não foi sempre a mesma.

A Tabela 7.1 mostra um resumo das condições dos experimentos realizados com soluções de cloraminas em contato com as membranas no módulo de OR.

**Tabela 7.1:** Resumo das condições experimentais dos experimentos 4.4 a 4.7

Experimento	Concentração de Monoclорaminas* (ppm)	pH	Tempo de Contato (horas)
4.3	200	Não medido	8
4.4	170	Variável	96**
4.5	46	7	96**
4.6	900	7	72**

\* Concentração média de monoclорaminas durante o experimento.

\*\* O tempo de contato significa o tempo corrido, incluindo o tempo em que o módulo ficou desligado.

### ***7.1.3 Análise da Performance das Membranas Antes e Depois da Passagem da Solução de Cloraminas***

Antes e após cada teste com a solução de cloraminas foi analisada a performance da membrana para avaliar se o contato com a solução de cloraminas provocou alguma mudança nas características das membranas em relação ao fluxo de permeado e à retenção de sais. Para medidas de retenção salina e fluxo de permeado utilizou-se a solução padrão de NaCl a 2000 ppm, pressão de recirculação de 7,85 bar (8 kgf.cm<sup>-2</sup>) e temperatura de 25 °C.

## **7.2 Resultados e Discussões**

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos realizados para avaliar o efeito das cloraminas nas membranas de OR de PA. Os resultados serão apresentados em duas etapas: desenvolvimento de uma metodologia para obtenção de soluções ricas em monoclорaminas e estudo dos efeitos destas soluções nas membranas de OR.

O desenvolvimento dos experimentos desta etapa do trabalho apresentou várias dificuldades para obtenção de soluções concentradas e estáveis de cloraminas. No primeiro momento, procuraram-se métodos de análises de cloro livre e combinado. Vários métodos foram investigados, porém todos apresentavam suas limitações. A escolha pelo estudo dos métodos DPD titulométrico e colorimétrico se deve ao fato de usar equipamentos disponíveis

no laboratório. A escolha pelo método colorimétrico foi feita por ter dado bons resultados quando comparados a trabalhos anteriores.

Uma vez escolhido o método de análise, buscou-se obter soluções concentradas em monocloramias, isentas de cloro livre. Ao aumentar a quantidade dos reagentes, hipoclorito de sódio e cloreto de amônio, aumentava-se o risco de permanecer cloro livre na solução. Portanto, resolveu adicionar bissulfito de sódio à solução para garantir a remoção do cloro livre.

Outro problema encontrado nos experimentos foi manter a concentração das cloraminas e o pH constantes durante todo o experimento. Segundo DELALU et al., 2001, as soluções aquosas de cloraminas são instáveis e sua degradação evolui em função do tempo. A natureza do produto formado e a taxa de degradação são influenciadas pelo pH, concentração total de amônia e temperatura. O processo de degradação conduz à acidificação do meio e à simultânea formação de íons cloreto, dicloramina, tricloramina, íons amônio e nitrogênio.

Para contornar esse problema, no experimento 4.5 o pH foi ajustado para um valor acima de 7, que é a faixa estável para as monocloramias. Para o experimento 4.6, o pH foi mantido acima de 7 através da adição de uma solução tampão.

### ***7.2.1 Desenvolvimento de uma Metodologia para Obtenção de Soluções Ricas em Monocloramias***

Os resultados e discussões dos experimentos para se obterem soluções ricas em monocloramias e isentas de cloro livre estão apresentados de acordo com a divisão por fases descritas no item 7.1.1. Na primeira fase foram estudados métodos de análise de concentração de cloro livre e cloro combinado. Na segunda fase foram realizados testes com concentrações diferentes dos reagentes a fim de se obterem soluções ricas em monocloramias. Além disso, estudou-se o efeito da presença de bissulfito de sódio sobre o cloro livre e cloro combinado.

#### ***7.2.1.1 Escolha de um Método de Análise da Concentração das Cloraminas***

Nesta fase foram feitos testes para a escolha de um método rápido e confiável para a determinação da concentração de cloraminas em soluções sintéticas preparadas a partir de hipoclorito de sódio e cloreto de amônio. A escolha de um bom método de análise de cloraminas foi fundamental para as demais etapas deste trabalho que envolvem o preparo de soluções de cloraminas com concentrações conhecidas e o estudo do efeito dessas sobre as membranas de OR de PA.

Em todas as análises para determinação da quantidade de cloro livre e cloro combinado presentes nas soluções preparadas foram feitas leituras da concentração de cloro livre, monocloramina e dicloramina. Os resultados mostrados apresentam apenas as

concentrações de cloro livre e monoclорamina. Este fato se deve a diversos fatores: o primeiro deles é que as soluções preparadas para este trabalho devem ser isentas de cloro livre e ricas em monoclорaminas, não importando se há presença de dicloraminas ou tricloraminas; segundo, as espécies mais cloradas são oxidantes mais fracos que a monoclорamina, portanto esta última deve estar presente em quantidades satisfatórias para que possa ser avaliado seu efeito na membrana; terceiro, nas soluções preparadas, não havia dicloramina, na maioria das vezes, e quando havia sua concentração era muito baixa. Isso se deve ao fato de que para obtenção de dicloraminas, segundo SHANG e BLATCHLEY, 1999, a relação entre o cloro e a amônia deve ser de 1,8:1 ou maior.

Em todas as soluções preparadas para a realização deste trabalho, a relação de cloro para amônia foi de 1:1,2 ou 1:1,4, ou seja, foi colocado excesso de amônia para obtenção de soluções ricas em monoclорaminas. Em relação às tricloraminas, segundo NETTO, 1974, quando existem quantidades apreciáveis de monoclорaminas na solução, não se encontra na mesma o tricloreto de amônio, já que o tricloreto de amônio se combina com a água para formar monoclорamina. Além disso, para formar tricloraminas a razão entre cloro e amônia deve ser de 3,15:1 (SHANG e BLATCHELEY, 1999).

Os métodos de análise testados foram o DPD titulométrico e o DPD colorimétrico, cujos resultados estão apresentados a seguir:

#### 1- Método Titulométrico – Experimento 3.1

O primeiro método testado foi o método DPD titulométrico. Todas as soluções de cloraminas foram preparadas a partir de uma solução de 100 ppm de hipoclorito de sódio e 90,5 ppm de cloreto de amônio, conforme o trabalho de TANAKA et al., 1994, e comparadas com os resultados obtidos pelos autores em relação às quantidades de cloro livre e cloro combinado formados. Porém, utilizando este método de análise, não foi possível obter resultados semelhantes aos dos autores acima citados, motivo pelo qual não foi utilizado.

Os resultados obtidos nos experimentos 3.1, e os resultados obtidos por TANAKA et al., 1994, estão mostrados na Tabela 7.2.

**Tabela 7.2:** Resultados obtidos a partir do teste para avaliar o método DPD titulométrico.

Experimento 3.1	Cloro livre (ppm)	Monoclорamina (ppm)
	10	19
10	48,8	
11,1	66	
3,4*	87,6*	

\* Resultados obtidos por TANAKA et al, 1994.

## 2- Método Colorimétrico – Experimento 3.2

Devido aos resultados pouco satisfatórios utilizando-se o método DPD titulométrico, resolveu-se testar a versão colorimétrica deste método de análise. O procedimento foi o mesmo dos experimentos com o método titulométrico, exceto pelo fato de que para determinar a concentração, foram feitas medidas de absorbância das soluções de cloraminas no espectrofotômetro.

Uma curva de calibração de absorbância versus concentração foi construída conforme descrito no Capítulo 3 e apresentada na Figura 3.9. A partir desta curva os valores de absorbância lidos foram transformados em concentração de cloro livre e cloro combinado.

As soluções de cloraminas foram preparadas da mesma maneira que no experimento 3.1. Foram feitos dois testes, nas mesmas condições para confirmação dos resultados, os quais estão apresentados na Tabela 7.3.

**Tabela 7.3:** Resultados obtidos a partir do teste para avaliar o método DPD colorimétrico.

	Cloro livre (ppm)	Monocloramina (ppm)
Experimento 3.2	6,3	80,1
	5,7	79,5
	3,4*	87,6*

\*Resultados obtidos por TANAKA et al., 1994.

Comparando os dados das Tabelas 7.2 e 7.3 com os resultados obtidos no trabalho de TANAKA et al., 1994, observa-se que o método colorimétrico apresentou dados mais próximos do autor do que o método titulométrico. A diferença entre os resultados apresentados na Tabela 7.3 pode ser devida ao fato de que os autores utilizaram água do mar para o preparo das soluções de cloraminas e, neste trabalho, utilizou-se água deionizada. Como na água do mar existem muitas substâncias diferentes, pode ter havido alguma interferência destas substâncias na reação do cloro com o cloreto de amônio.

### 7.2.1.2 Escolha das Concentrações Ótimas de Reagentes

Nesta etapa, foram testadas várias combinações para as concentrações de hipoclorito de sódio e cloreto de amônio para se obter uma solução com uma concentração elevada de monocloraminas e isenta de cloro livre. Foram feitos testes para determinar o efeito do

bissulfito de sódio nas concentrações das monocloraminas e do cloro livre, como também, da quantidade necessária de bissulfito de sódio para garantir a completa remoção do cloro livre restante da reação com o cloreto de amônio. A Tabela 7.4 apresenta os resultados de concentração de monocloramina e cloro livre obtidos adicionando quantidades diferentes de bissulfito de sódio para diversas combinações de quantidade de reagentes.

**Tabela 7.4:** Concentração de cloraminas e cloro livre para diferentes quantidades de reagentes, experimentos 3.3 a 3.16.

Experimento	Concentração de reagentes (ppm)			Concentração dos produtos (ppm)	
	Hipoclorito de sódio	Cloreto de amônio	Bissulfito de sódio	Cloro livre	Monocloraminas
3.3	100	90,7	-	6,3	80,8
3.4	100	107	-	2,7	48,2
3.5	100	90,7	10	3,4	61,8
3.6	700	635	70	10	473
3.7	700	635	-	30	625
3.8	700	635	10	38	420
3.9	700	635	50	17,7	440,7
3.10	700	635	100	4,1	367,9
3.11	700	635	200	10	335,3
3.12	700	635	300	1,2	317,5
3.13	700	635	350	-	291,5
3.14	700	635	400	-	235,2
3.15	700	635	500	-	148,1
3.16	3500	3200	1500	3,0	181
3.17	3500	3700	-	85	2969
3.18	3500	3700	300	29	2003

Analisando os resultados da Tabela 7.4, pode-se notar que nos experimentos 3.3 e 3.4, um aumento na quantidade de cloreto de amônio acarretou uma redução na concentração de monocloraminas como também de cloro livre remanescente. Como o objetivo é obter uma solução isenta de cloro livre, porém rica em monocloraminas, optou-se por manter a relação  $\text{Cl}_2:\text{NH}_4\text{Cl}$  de 1:1,2, ou seja, 100 ppm de hipoclorito para 90,7 ppm de cloreto de amônio e adicionar à solução bissulfito de sódio para eliminação do cloro livre.

No experimento 3.5, foram adicionados 10 ppm de bissulfito de sódio, quantidade essa que seria suficiente, de acordo com a estequiometria da reação, para reagir com todo cloro livre restante no experimento 3.3. Comparando os resultados dos experimentos 3.3 e 3.5, observa-se que a adição de bissulfito de sódio reduziu tanto a concentração de cloro livre como a de monocloraminas, com a agravante de ainda ter deixado cloro livre residual. Esse resultado pode indicar que o bissulfito reagiu com todo cloro livre e o restante reagiu com uma certa quantidade de monocloraminas, já que o cloro por ser um oxidante mais forte é

eliminado antes. O fato da solução ainda ter cloro livre presente pode estar ligado à interferência das cloraminas na leitura do cloro livre.

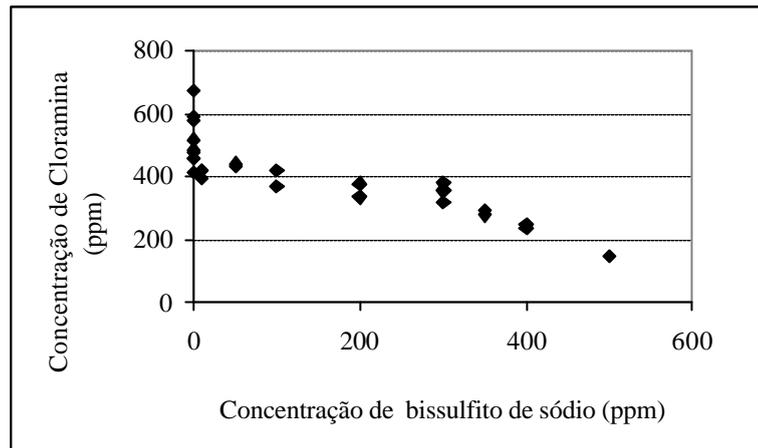
De acordo com JENSEN e JOHNSON, 1990, as monocloraminas e as cloraminas orgânicas interferem nas medidas de cloro livre pelo método DPD. Esta interferência é catalisada por traços de iodeto presente na solução tampão de fosfato. A presença de Hg(II) no tampão diminui o efeito do iodeto. Nas análises realizadas de acordo com o Standard Methods, 1998, cloreto de mercúrio é adicionado à solução tampão de fosfato.

Contudo, segundo consta no Standart Methods, 1998, quando altas concentrações de cloro combinado estão presentes, estes podem interferir na leitura de cloro livre. Se o cloro livre for medido na presença de mais do que  $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro combinado, é recomendado o uso de 0,25 mL de tioacetamida, 0,25% para 100 mL de amostra, adicionada imediatamente após a mistura completa do reagente DPD com a amostra. Se esta modificação não for usada, um tempo de desenvolvimento de cor maior que 1 minuto conduz, progressivamente, a uma maior interferência da monocloramina. Porém, para utilização da tioacetamida, o cloro livre é determinado primeiro e em seguida é determinado o cloro total, sem a adição da tioacetamida. Como o objetivo do trabalho é a determinação da concentração das monocloraminas separadamente, não se utilizou tal procedimento.

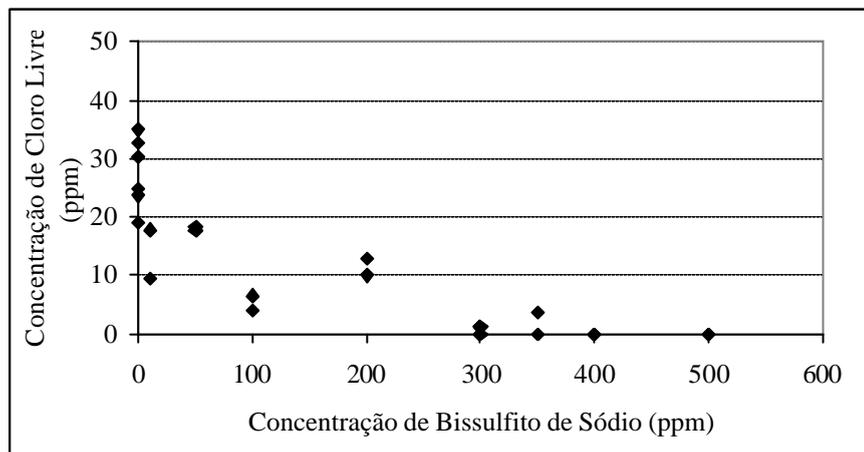
De acordo com BYRNE, 1995, e AMJAD, 1992, a quantidade de bissulfito adicionada no experimento 3.5 é suficiente para eliminação do cloro livre na solução. Além disso, observou-se que, quando a solução de cloraminas está bastante diluída, não aparece cloro livre nas determinações. Para comprovar a ausência de cloro livre nas soluções foram feitos alguns testes com soluções de cloro livre, com concentrações médias de 7 ppm, adicionando-se bissulfito nas mesmas quantidades que no experimento 3.5 e observou-se que todo o cloro livre havia reagido.

No experimento 3.6, obteve-se uma solução de monocloraminas com concentração mais elevada. A quantidade de bissulfito de sódio adicionada foi proporcional ao aumento das concentrações dos reagentes.

Os experimentos 3.7 a 3.15 foram realizados com o intuito de avaliar o efeito do bissulfito de sódio na concentração das cloraminas e determinar a concentração necessária para o consumo total do cloro livre. A concentração de bissulfito nas soluções preparadas variou de 0 a 500 ppm. Os dados estão mostrados na Tabela 7.4 e no Apêndice B. Os resultados da variação das concentrações de cloraminas e cloro livre com o bissulfito de sódio estão mostrados nas Figuras 7.1 e 7.2, respectivamente.



**Figura 7.1:** Concentração de monocloraminas em função da concentração de bissulfito de sódio.



**Figura 7.2:** Concentração de cloro livre em função da concentração de bissulfito de sódio.

Nota-se a partir dos resultados apresentados na Tabela 7.4 e nas Figuras 7.1 e 7.2 que, mesmo em altas concentrações de bissulfito, tal como 300 ppm, ainda permanece um residual de cloro livre na solução. Quando a concentração de monocloraminas na solução dava abaixo de 300 ppm, não apareceu cloro livre nas análises pelo método DPD colorimétrico. Percebe-se, também, que, com o aumento da concentração de bissulfito, a quantidade de monocloraminas na solução diminuiu.

Levando-se em conta os resultados obtidos nos experimentos e segundo os autores acima citados, considerou-se que as quantidades de cloro livre presentes nas soluções com concentração de bissulfito de sódio a partir de 100 ppm se devem à interferência do cloro combinado na leitura do cloro livre pelo método DPD colorimétrico. Essa consideração foi feita devido aos resultados experimentais obtidos, estando sujeita a erros. No entanto, para dar continuidade aos experimentos e o fato de não haver outro método de determinação de cloro

livre e cloro combinado disponível, fez-se tal consideração. A interferência do cloro combinado na leitura do cloro livre pelo método DPD deve ser melhor investigada.

Os experimentos 3.16, 3.17 e 3.18 foram realizados com o objetivo de se obter uma solução mais concentrada em monocloraminas. No experimento 3.16, apesar da concentração dos reagentes ser 5 vezes maior do que nos outros experimentos, os resultados mostraram que a quantidade de monocloraminas formada foi muito pequena. Suspeitou-se, então, que a quantidade de bissulfito estava em excesso, fazendo com que grande parte das monocloraminas também reagisse com bissulfito. Portanto, no experimento 3.17 fez-se um teste sem adição de bissulfito e a partir da quantidade de cloro livre remanescente, calculou-se a quantidade de bissulfito necessária a ser adicionada. Analisando os resultados do experimento 3.18, percebe-se que a concentração de monocloraminas obtida foi bem superior à do experimento 3.17, confirmando o fato de que o bissulfito estava em grande excesso, consumindo grande parte das monocloraminas. Com base na concentração de cloro restante, 85 ppm, optou-se por adicionar 300 ppm de bissulfito, que seria mais de 2 vezes a quantidade estequiométrica da reação com o cloro livre, já que a maioria dos autores sugere que seja adicionado 2 vezes mais do que a quantidade estequiométrica.

De acordo com os resultados do experimento 3.18, nota-se que a quantidade de monocloraminas foi reduzida, passando de 2969 ppm no experimento 3.17 para 2003 ppm com a adição de bissulfito. Pela leitura no espectrofotômetro observa-se que ainda permanece cloro livre na solução.

O método DPD colorimétrico é utilizado para amostras diluídas. Como no presente trabalho são estudadas amostras concentradas, há interferência do cloro combinado na leitura do cloro livre, como foi dito anteriormente. Porém, não foi encontrado na literatura outro método de análise de cloro livre e cloro combinado que fosse confiável e viável para execução dos experimentos. Além disso, de acordo com os resultados dos testes mostrados na Tabela 7.4, considerou-se, baseado no que foi constatado anteriormente, que todo o cloro livre foi consumido.

### **7.2.2 Estudo do Efeito das Cloraminas nas Membranas de OR**

Esta fase envolveu dois tipos de testes com a membrana. No primeiro, colocou-se a membrana em banho numa solução de cloraminas. No segundo, a membrana ficou em contato com a solução de cloraminas no módulo de OR em operação.

### 7.2.2.1 Teste do Efeito da Solução de Cloraminas sobre a Membrana de PA em Banho – Experimento 4.1

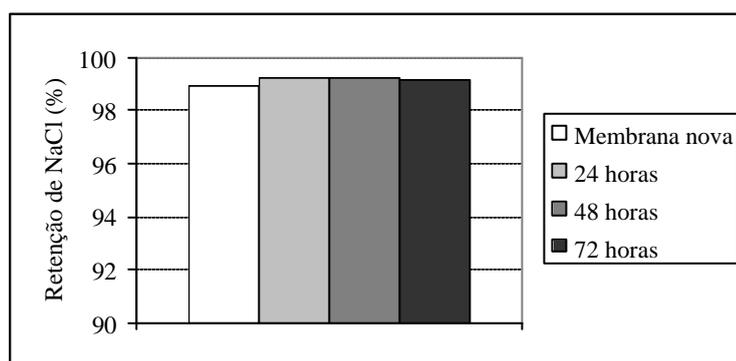
A membrana nova foi deixada em banho numa solução de cloraminas por várias horas. A performance da membrana foi medida após 24, 48 e 72 horas de contato com a solução e comparada com uma membrana nova. A concentração de monocloraminas da solução usada nestes testes foi de 400 ppm em média.

Os resultados do experimento 4.1 de performance das membranas em termos de retenção e fluxo de permeado, usando a membrana em contato com a solução de cloraminas, estão apresentados na Tabela 7.5.

**Tabela 7.5:** Comparação entre a retenção de NaCl e o fluxo de permeado após 24, 48 e 72 horas de contato com solução de cloraminas e uma membrana nova.

Tempo (h)	Retenção (%)	Fluxo de Permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). $10^{-5}$
0 (membrana nova)	$98,95 \pm 0,13$	$0,35 \pm 0,003$
24	$99,18 \pm 0,11$	$0,47 \pm 0,003$
48	$99,18 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,002$
72	$99,13 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,001$

Nas Figuras 7.3 e 7.4, é possível visualizar e comparar a retenção de sais e fluxo de permeado da membrana após as 24, 48 e 72 horas de contato com a solução de cloraminas e a retenção de sais e fluxo de permeado de uma membrana nova.



**Figura 7.3:** Comparação entre a retenção de NaCl das membranas após contato com solução de cloraminas por 24, 48 e 72 horas e de uma membrana nova.

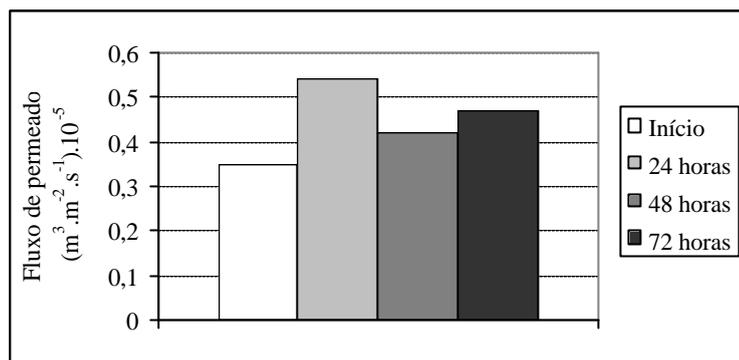


Figura 7.4: Comparação entre o fluxo de permeado das membranas após contato com solução de cloraminas por 24, 48 e 72 horas e de uma membrana nova.

Analisando as Figuras 7.3 e 7.4, nota-se que não houve efeito significativo da solução de cloraminas na retenção de NaCl das membranas, pois a mesma se manteve em torno dos 99%, considerando os erros experimentais e as diferenças entre os pedaços de membranas testados, já que a variação de retenção de um teste para outro foi em torno de 0,13 % . Quanto ao fluxo de permeado, houve uma pequena alteração nos quatro dias de análise. Este comportamento não era esperado uma vez que qualquer dano à camada seletiva da membrana reduz a retenção e aumenta o fluxo de permeado. A explicação para esta diferença pode estar no fato de que cada pedaço de membrana pode apresentar características de fluxo e retenção diferentes.

O efeito da pressão no processo de oxidação da membrana por cloraminas foi analisado tendo em vista os resultados do experimento 4.1. Antes de realizar o experimento com as cloraminas, efetuou-se um ensaio de oxidação da membrana com cloro livre, utilizando solução de hipoclorito de sódio (experimento 4.2). Esse experimento foi feito para avaliar se a pressão têm alguma influência na oxidação da membrana por cloro, ou se apenas deixando a membrana imersa em solução com o hipoclorito de sódio ocorre alguma mudança nas características da membrana. Para esse teste, utilizou-se uma solução de 500 ppm de cloro livre e a membrana permaneceu em contato com esta solução durante 24 horas. Após esse tempo, foi feito um teste de performance da membrana para avaliar se houve alguma mudança em suas características. Os resultados mostraram que não houve oxidação da membrana por cloro livre, nas condições testadas. A retenção de sais após 24 horas em contato com a solução de hipoclorito permaneceu em torno dos 99 %, enquanto que o teste na membrana nova indicou uma retenção de 98,9%.

O resultado desse ensaio foi comparado com o obtido por SILVA, 2001. O referido autor realizou testes em membranas de PA com uma solução de cloro livre a 500 ppm durante 8 horas na pressão transmembrana de 7,85 bar a 25 °C, e observou que a retenção de NaCl diminuiu.

SINGH, 1994 (b), em seu trabalho de avaliação do efeito da oxidação das membranas mais resistentes por cloro livre, utilizou uma solução concentrada de cloro livre sob pressão

de 17,2 bar por 5 minutos para forçar a solução de hipoclorito através da membrana, expondo, assim, o interior da membrana ao cloro.

A partir dos resultados do experimento 4.2 e dos trabalhos de SINGH, 1994 (b), e SILVA, 2001, conclui-se que a pressão têm uma influência significativa no processo de oxidação das membranas.

### **7.2.3 Testes para Avaliar o Efeito da Solução de Cloraminas sobre as Membranas de PA no sistema de OR em Operação**

Nesta etapa, testou-se o poder de oxidação das cloraminas sobre as membranas de PA, acondicionadas no sistema de OR. Foram feitos vários ensaios em que a solução de cloraminas ficou recirculando no sistema de OR durante um longo tempo. Em todos os ensaios, as condições de operação foram mantidas as mesmas (temperatura de 25°C, pressão de 7,85 bar e vazão de  $30,5 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Porém, em cada experimento, foram feitos alguns ajustes na solução de cloraminas a fim de se obter uma solução com elevada concentração de monoclорaminas estável durante todo o experimento. A Tabela 7.6 apresenta a concentração de reagentes adicionados e dos produtos formados nas soluções utilizadas nos experimentos 4.3 a 4.6.

**Tabela 7.6:** Concentração dos reagentes e dos produtos para as soluções utilizadas nos experimentos 4.3 a 4.6

Experimento	Concentração de Reagentes (ppm)			Concentração dos Produtos (ppm)	
	Hipoclorito de sódio	Cloreto de amônio	Bissulfito de sódio	Cloro livre	Monoclорaminas
4.3	700	635	300	1,2	250
4.4	700	635	300	1,2	250
4.5	700	635	300	0	50
4.6	3500	3700	300	20	2000

Em todos os experimentos acima, foram feitos ajustes de pH após a adição dos reagentes (hipoclorito de sódio e cloreto de amônio) e antes de adicionar o bissulfito de sódio. O bissulfito foi adicionado após meia hora da adição dos outros reagentes para que a reação entre o cloro livre e a amônia fosse completada, como descrito no item de preparo das soluções 7.1.1.1. O pH foi ajustado para a faixa de 8 a 8,5, pois de acordo com GASH, 2002, esse é o pH ótimo para a reação.

Os experimentos 4.3 a 4.6 foram realizados em três etapas: na primeira avaliou-se a performance da membrana utilizando solução padrão de NaCl. Em seguida foi preparada a solução de acordo com a Tabela 7.6, que ficou recirculando no sistema de OR por várias

horas. Na terceira etapa, fez-se novamente o teste de permeação com solução padrão de NaCl a fim de avaliar se houve alguma alteração nas características da membrana.

### 7.2.3.1 Experimento 4.3

Neste experimento, a solução ficou recirculando no sistema por 4 horas, quando foi substituída por outra solução preparada nas mesmas condições. A nova solução também ficou recirculando por 4 horas, totalizando 8 horas de experimento.

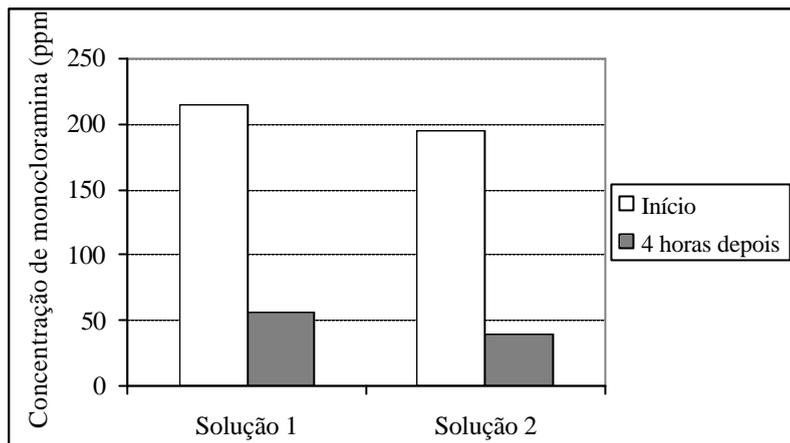
Durante este experimento não foi feito monitoramento do pH da solução, porém devido a medidas realizadas posteriormente, constatou-se que houve uma grande variação do pH durante o experimento, passando de 8, quando o pH foi ajustado após a adição do hipoclorito de sódio e cloreto de amônio, para aproximadamente 3 após a adição do bissulfito de sódio.

A Tabela 7.7 mostra os resultados obtidos para o fluxo de permeado e a retenção de sais no experimento 4.4 antes e depois do contato com as cloraminas.

**Tabela 7.7:** Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas do experimento 4.3.

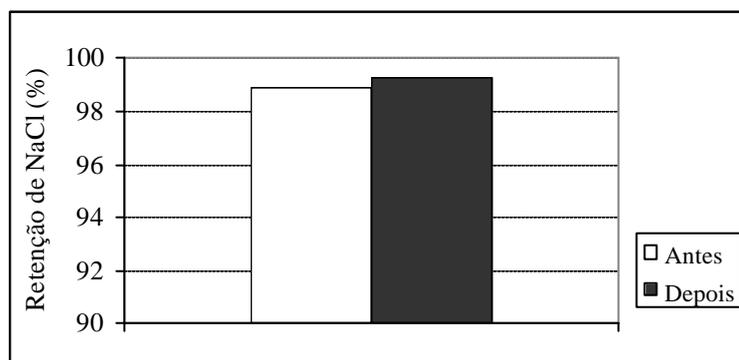
Etapa Avaliada	Retenção de NaCl (%)	Fluxo de Permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). $10^{-5}$
Antes	$98,95 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,003$
Depois	$99,34 \pm 0,01$	$0,29 \pm 0,01$

A Figura 7.5 mostra a variação da concentração das monocloraminas na solução durante o experimento e as Figuras 7.6 e 7.7 mostram a performance da membrana em termos de retenção de NaCl e fluxo de permeado, respectivamente, antes e após o contato com as cloraminas.

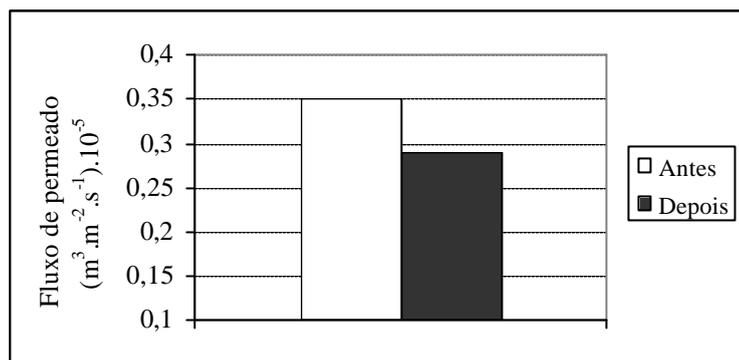


**Figura 7.5:** Variação da concentração das monocloraminas nas duas soluções preparadas durante o experimento.

Analisando a Figura 7.5, percebe-se que houve grande alteração na concentração das monocloraminas em solução, após 4 horas de operação. A concentração passou de aproximadamente 200 ppm para 50 ppm. A princípio atribuiu-se esta redução a uma possível vaporização das cloraminas.



**Figura 7.6:** Retenção de NaCl pela membrana antes e após o contato com a solução de monocloraminas no sistema de OR.



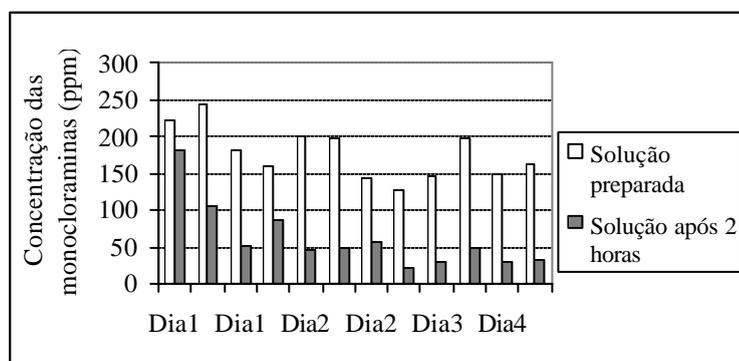
**Figura 7.7:** Fluxo permeado antes e após o contato com a solução de monocloramias no sistema de OR.

As Figuras 7.6 e 7.7 mostram que houve um ligeiro aumento na retenção de sais pela membrana após o contato com a solução de monocloramias. Quanto ao fluxo de permeado, notou-se que o mesmo se reduziu após o experimento com as cloramias.

#### 7.2.3.2 Experimento 4.4

Neste experimento, a solução de cloramias permaneceu recirculando por quatro dias no sistema de OR, oito horas por dia com o sistema em operação, e nas demais horas do dia, a membrana ficava em contato com a solução, com o equipamento desligado. A solução de cloramias foi trocada a cada duas horas, devido à alteração na concentração das monocloramias observada no experimento 4.3.

Neste experimento, a solução de cloramias foi preparada de acordo com as quantidades de reagentes apresentadas na Tabela 7.6. A concentração das monocloramias foi monitorada durante todo o experimento. Os resultados da variação da concentração das monocloramias durante os quatro dias de experimento estão apresentadas na Figura 7.8.



**Figura 7.8:** Variação da concentração das monocloramias durante o experimento 4.4.

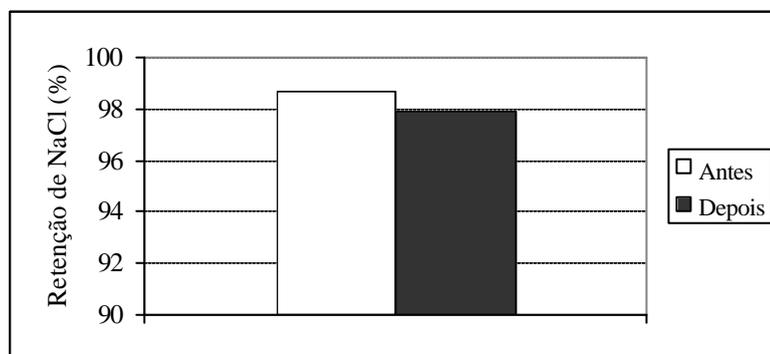
Através da análise da Figura 7.8, nota-se que, mesmo trocando a solução a cada 2 horas, a concentração das monocloraminas diminuiu consideravelmente durante o intervalo de troca das mesmas, o intervalo de tempo de duas horas foi o mínimo tempo necessário para o preparo das soluções de monocloraminas.

Neste experimento, constatou-se que a solução de cloraminas sofreu variação de pH, na faixa de 8 a 3, provavelmente devido à adição de bissulfito de sódio.

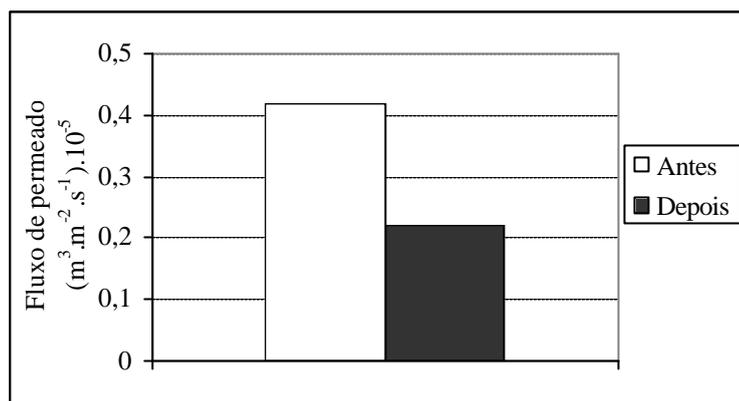
Os resultados da performance das membranas antes e depois dos quatro dias de contato com a solução de cloraminas estão mostrados na Tabela 7.8 e nas Figuras 7.9 e 7.10.

**Tabela 7.8:** Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas para o experimento 4.4.

Etapa Avaliada	Retenção de NaCl (%)	Fluxo de Permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). $10^{-5}$
Antes	$98,72 \pm 0,07$	$0,42 \pm 0,005$
Depois	$97,89 \pm 0,12$	$0,22 \pm 0,002$



**Figura 7.9:** Retenção de NaCl antes e depois do experimento com as cloraminas no sistema de OR.



**Figura 7.10:** Fluxo permeado antes e depois dos experimentos com as cloraminas no sistema de OR.

Os resultados apresentados nas Figuras 7.9 e 7.10 e na Tabela 7.8 mostram que houve uma diminuição de 1% na retenção de NaCl. O fluxo de permeado também sofreu redução, passando de 0,42 para 0,22  $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

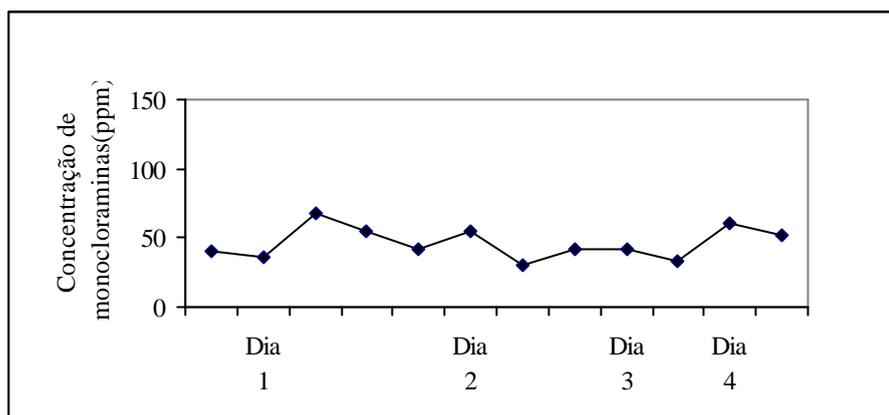
Este comportamento de redução de fluxo não era esperado, já que um dano físico à superfície seletiva causado pelas cloraminas reduziria a retenção de sais, aumentando o fluxo de permeado. Uma possível causa para este comportamento é a mudança de pH durante o experimento.

### 7.2.3.3 Experimento 4.5

Este experimento foi realizado nas mesmas condições do experimento 4.4, porém, a solução de cloraminas, preparada de acordo com as quantidades de reagentes apresentadas na Tabela 7.6, foi trocada a cada três horas de experimento.

No experimento 4.5 mediu-se o pH também depois da adição do bissulfito e verificou-se que o pH passou de 8,5 para 3. Suspeitou-se, então, que o baixo pH fosse responsável pelas mudanças na retenção de NaCl e no fluxo de permeado dos experimentos 4.3 e 4.4, já que a faixa de pH aceitável de operação para a membrana ACM1 está entre 4 e 11, de acordo com seu fabricante. Portanto, nesse experimento fez-se ajuste de pH também após a adição de bissulfito de sódio.

A Figura 7.11 mostra a variação da concentração das monocloraminas ao longo dos quatro dias de experimento.



**Figura 7.11:** Variação da concentração de monocloraminas ao longo dos quatro dias de experimento.

Observa-se, através da Figura 7.11, que não houve variação significativa da concentração de monocloraminas como nos experimentos 4.3 e 4.4, porém a concentração média ficou em torno de 50 ppm durante os quatro dias.

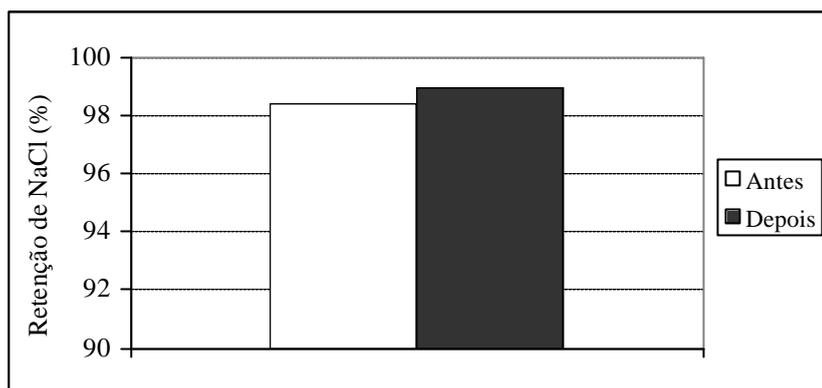
O fato da concentração de monocloraminas se manter ao redor de um valor médio foi associado ao ajuste de pH após a adição de bissulfito, fazendo com que a solução durante todo o experimento se mantivesse em pH acima de 7, que é a faixa em que as monocloraminas são mais estáveis. Nos outros experimentos em que o pH não foi ajustado, pode ter havido a formação das dicloraminas e tricloraminas que são predominantes na faixa de pH ácido.

Como visto no Capítulo 2, NETTO, 1974, constatou que para uma mesma dosagem de cloro e mesma relação Cl/N, uma diminuição do pH leva a uma redução do teor de monocloramina, com o aumento do teor de dicloramina e de tricloreto de amônio. Além disso, uma série de reações poderiam estar acontecendo na solução à medida que o pH se reduz.

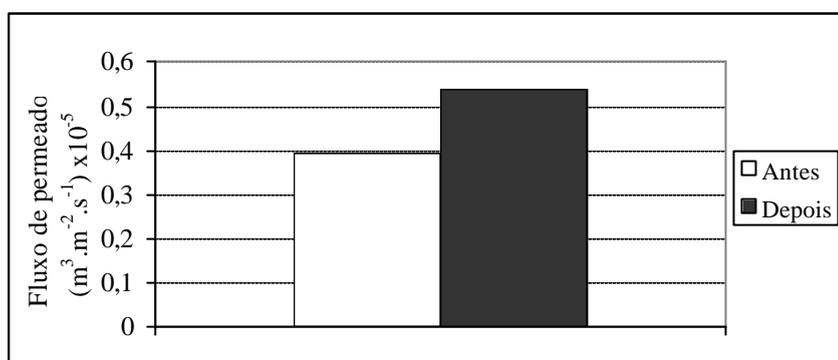
Os resultados obtidos da performance da membrana estão mostrados na Tabela 7.9 e nas Figuras 7.12 e 7.13.

**Tabela 7.9:** Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas do experimento 4.5.

Etapa Avaliada	Retenção de NaCl (%)	Fluxo de Permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). $10^{-5}$
Antes	$98,46 \pm 0,07$	$0,39 \pm 0,01$
Depois	$99,02 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$



**Figura 7.12:** Retenção de NaCl antes e depois do contato com a solução de cloraminas no módulo de OR.



**Figura 7.13:** Fluxo de permeado antes após o contato com a solução de cloraminas no módulo de OR.

Analisando os resultados obtidos na Tabela 7.9 e nas Figuras 7.12 e 7.13, observa-se que houve um aumento no fluxo de permeado e um leve aumento na retenção de sais pela membrana. Esse resultado é contraditório, pois espera-se que à medida que o fluxo diminui a retenção aumente e vice-versa.

#### 7.2.3.4 Experimento 4.6

Devido à baixa concentração de monocloraminas durante o experimento 4.5, optou-se por realizar outro teste, nas mesmas condições, porém com concentrações maiores de hipoclorito de sódio e cloreto de amônio e, menores de bissulfito de sódio. Foram feitos testes para avaliar a quantidade de reagentes necessária a fim de se obter soluções ricas em monocloraminas. Os testes estão mostrados na Tabela 7.4, nos experimentos 3.16, 3.17 e 3.18.

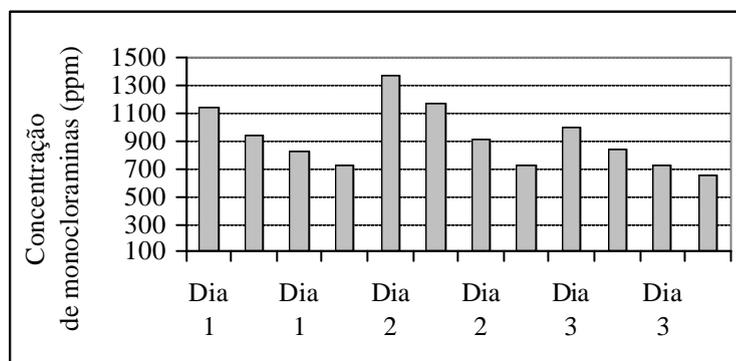
A partir dos resultados obtidos nos experimentos 3.16, 3.17 e 3.18, preparou-se a solução de cloraminas a ser utilizada neste experimento, como mostrado na Tabela 7.6.

No primeiro dia de teste, embora o pH tenha sido ajustado após a adição do bissulfito de sódio, observou-se que o mesmo teve uma queda, durante o experimento, passando de 7,78, no início para 4,7 após três horas. A concentração de monocloraminas passou de 2400 ppm para 1783 ppm. Com isso, resolveu-se trocar a solução depois de quatro horas de teste.

No segundo dia, a queda no valor de pH foi mais acentuada, passando de 8,1 para 3. A concentração de monocloraminas após 3 horas de experimento chegou a 80 ppm. A queda do pH e da concentração de monocloraminas pode ser explicada através das reações entre o hipoclorito de sódio e o cloreto de amônio (NETTO, 1974, e WHITE, 1972). Na reação (2.7), o cloreto de amônio reage com o hipoclorito de sódio liberando um átomo de hidrogênio, o meio se tornando mais ácido, favorece a reação (2.12), formando as dicloraminas.

Devido à instabilidade da solução de cloraminas, em relação à concentração de monocloraminas e ao pH, iniciou-se um novo experimento. A solução foi preparada com as quantidades de reagentes apresentadas na Tabela 7.6, adicionando 30 % da solução tampão em pH 8. A mesma permaneceu no módulo de OR por 3 dias, sendo que 10 horas por dia com o módulo em operação.

O pH se manteve em torno de 7 durante todo o experimento. A solução de cloraminas foi trocada apenas no início de cada dia de teste, pois a concentração das monocloraminas se manteve acima de 700 ppm, conforme está apresentado na Figura 7.14.

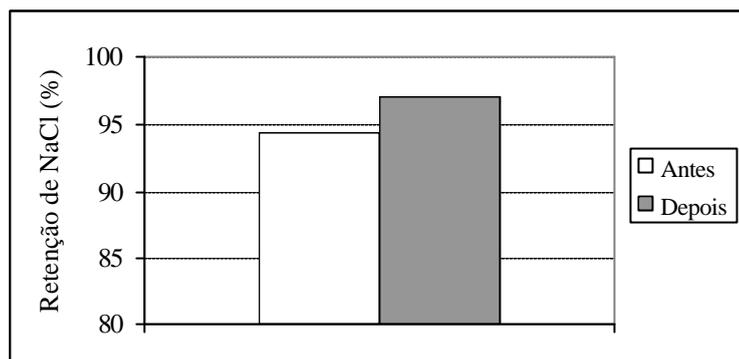


**Figura 7.14:** Variação da concentração das monocloraminas ao longo dos três dias de teste do experimento 4.8.

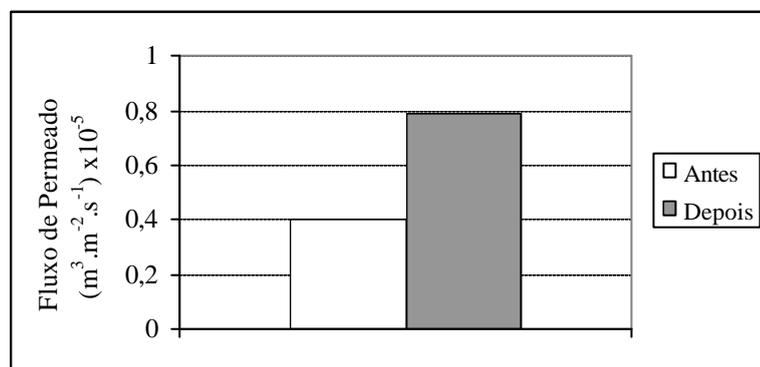
A alta concentração de monocloraminas foi importante para avaliar o poder oxidante das monocloraminas sobre membranas de PA, simulando um longo período de exposição em curto espaço de tempo. Os resultados obtidos em termos de retenção de NaCl e fluxo de permeado antes e após o contato das membranas com as cloraminas estão mostrados na Tabela 7.10 e nas Figuras 7.15 e 7.16.

**Tabela 7.10:** Média aritmética das seis medidas realizadas antes e depois do contato com a solução de cloraminas do experimento 4.6.

Etapa Avaliada	Retenção de NaCl (%)	Fluxo de Permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ). $10^{-5}$
Antes	$94,44 \pm 0,88$	$0,40 \pm 0,01$
Depois	$97,31 \pm 0,06$	$0,54 \pm 0,01$



**Figura 7.15:** Retenção de NaCl antes e após o contato da membrana com a solução de cloraminas.



**Figura 7.16:** Fluxo de permeado antes e após o contato da membrana com a solução de cloraminas.

Analisando as Figuras 7.15 e 7.16, observa-se que houve uma melhora na retenção de sais pela membrana após os 3 dias de experimento com as cloraminas, passando de 94,4 para 97 %. O fluxo de permeado também aumentou passando de  $0,395 \times 10^{-5}$  para  $0,538 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

No trabalho de SILVA, 2001, que estudou o efeito da oxidação por cloro livre, a membrana foi deixada durante 8 horas em exposição ao cloro livre no módulo de OR com uma concentração de 500 ppm. A retenção de sais passou de 99 % para 93%. No experimento 4.6, deixou-se a membrana em contato com uma solução com concentração de 900 ppm em

média de monocloraminas por 3 dias. A retenção teve um aumento de cerca de 2 %, considerando o erro experimental. Comparando estes resultados com os obtidos por SILVA, 2001, observa-se que as cloraminas não oxidaram a membrana de PA nas condições dos experimentos realizados, considerando apenas a retenção de NaCl.

Nos experimentos 4.5 e 4.6 houve um aumento de fluxo que sugere dano físico causado pelo efeito oxidante de cloraminas, contudo o aumento de retenção nestes casos não permite esta conclusão. Analisando os resultados da oxidação das membranas por cloro livre no trabalho de SILVA, 2001, percebe-se que o fluxo de permeado é bem mais sensível à oxidação do que a retenção de sais. Porém, em todos os ensaios de oxidação, apresentados no trabalho do referido autor, o aumento de fluxo foi acompanhado de uma redução da retenção de NaCl.

Comparando as Figuras **7.7**, **7.10**, **7.13** e **7.16** e considerando que as duas primeiras apresentam dados de experimentos em que o pH alcançou valores muito baixos, a redução de fluxo provavelmente deve ser causada pela diminuição do pH e não pelo efeito das cloraminas, uma vez que nos experimentos onde o pH se manteve em 7, o fluxo aumentou.

# Capítulo 8

## Conclusões e Sugestões

Neste capítulo são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

### 8.1 Conclusões

Os resultados obtidos nos experimentos para avaliar o efeito da vazão de alimentação e a influência da limpeza das membranas no processo de rejuvenescimento levam às seguintes conclusões;

- O aumento da vazão de alimentação da solução de ácido tânico por um valor dez vezes maior acarretou em uma melhora de 1% na retenção de NaCl pela membrana comparada com os resultados obtidos pela vazão de  $1,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ . O fluxo de permeado diminuiu de forma semelhante nas duas vazões testadas.
- Os resultados dos experimentos mostraram que a limpeza química feita no módulo industrial não é tão eficiente quanto a limpeza feita no módulo de bancada para membrana plana, já que as membranas industriais que sofreram lavagem química no laboratório tiveram uma recuperação maior da retenção de sais após o rejuvenescimento. As membranas que foram lavadas apenas no módulo industrial tiveram pouca melhora em suas características.
- Os resultados do rejuvenescimento obtidos com a solução padrão de NaCl como medida de performance da membrana antes e depois do rejuvenescimento diferiram dos resultados usando a água de alimentação da OR industrial,

indicando que a presença de outras substâncias na solução interferem na retenção de sais pela membrana.

- Apesar da melhora nas características da membrana após o rejuvenescimento nas membranas com limpeza química prévia, não se chegou a resultados tão satisfatórios quanto os alcançados por trabalhos anteriores que testaram o rejuvenescimento em membranas novas degradadas com soluções sintéticas de hipoclorito de sódio. Portanto, constata-se que apenas a limpeza química realizada em duas etapas- uma ácida e outra básica- não é suficiente para remover certos tipos de “fouling”. Constatou-se também que a limpeza das membranas é um parâmetro muito importante no processo de rejuvenescimento das membranas.

Os resultados da influência do pH e temperatura na performance mostraram que:

- Ambos os parâmetros exercem forte influência nas características de performance da membrana.
- O aumento da temperatura compromete a qualidade do permeado, fazendo com que a queda na retenção seja de até 8% em temperatura de 40 °C. Já a diminuição da temperatura compromete o fluxo de permeado, com perda de fluxo de até 3 vezes, em temperaturas de aproximadamente 12 °C. A temperatura, portanto, deve ser otimizada e controlada para garantir um permeado com qualidade e quantidade economicamente viável.
- A mudança no pH acarretou mudanças diferentes na performance da membrana de acordo com a solução usada. Nas soluções de NaCl padrão em pH neutro obteve-se a melhor retenção, 99,5%, enquanto que quando se usou a água de alimentação da OR industrial, a melhor performance foi obtida em pH alcalino (93,88%), indicando que a mudança do pH atua de forma diferente na retenção dependendo das substâncias contidas nas soluções e de suas solubilidades.

Finalmente, no estudo do efeito das cloraminas sobre as membranas de OR de PA, as seguintes conclusões podem ser apresentadas:

- O método DPD colorimétrico se mostrou mais eficiente nas análises de cloro livre e cloro combinado do que o método titulométrico.
- O bissulfito de sódio reage com o cloro livre e cloro combinado, diminuindo a concentração dos mesmos em solução, portanto a quantidade deste reagente deve ser bem calculada.
- As membranas submetidas à oxidação por cloro livre e cloraminas sem o efeito da pressão não apresentaram alterações nas suas características de retenção de sais. Portanto, a pressão é um parâmetro importante na oxidação das membranas.

- A concentração das monocloraminas é fortemente dependente do pH. Em soluções em que houve variação no pH, observou-se uma diminuição muito acentuada na concentração das mesmas. A adição de uma solução tampão na solução das cloraminas fazendo com que o valor de pH se fixasse na faixa de 7, fez com que a concentração das monocloraminas não variasse bruscamente durante os experimentos, mantendo-se acima de 700 ppm.
- Os resultados dos experimentos com as cloraminas no módulo de OR apresentaram resultados pouco conclusivos. Nos experimentos em que houve variação brusca do pH, o fluxo diminuiu levando a crer que esta diminuição se deve à baixa de pH e não pelo efeito das cloraminas, já que nos experimentos em que o pH não variou houve um aumento do fluxo de permeado.
- Os experimentos que não apresentaram variação do pH durante os testes mostraram fluxos de permeado e retenções mais altos após o contato com as cloraminas. Portanto, torna-se difícil avaliar o poder oxidante das cloraminas a partir destes experimentos, já que um dano físico causado por oxidação conduziria ao aumento no fluxo de permeado e diminuição na retenção.
- Comparando com os resultados de oxidação por cloro livre de trabalhos anteriores, concluiu-se que a monocloramina mesmo presente em quantidades superiores ao cloro livre e por tempo de contato muito maior não apresentou níveis de degradação das membranas semelhantes aos do cloro livre.
- A metodologia desenvolvida para o preparo das soluções nos experimentos servem como guia para desenvolvimento de trabalhos futuros de investigação do poder oxidante das monocloraminas sobre as membranas de OR de PA.

## 8.2 Sugestões

A partir dos resultados e conclusões obtidas no presente trabalho, apresentam-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo do poder oxidante das monocloraminas nas membranas de PA em condições semelhantes às apresentadas no presente trabalho, porém aumentando o tempo de contato e a concentração de monocloraminas;
- Estudo do poder oxidante das monocloraminas catalisadas por íons de ferro e de alumínio;

- Estudo do poder oxidante das monocloraminas em membranas previamente degradadas;
- Avaliação do efeito das cloraminas nas resinas de troca iônica, já que as mesmas permeiam através da membrana sendo encontradas nos processos posteriores à OR.

# Capítulo 9

## Bibliografía

- APHA, AWWA, WEF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, Water Pollution Control Federation, Washington, D. C., 20<sup>th</sup> edition, 1998.
- AMJAD, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.
- AMJAD, Z., *Advances in Scaling Deposit Control Agents for Reverse Osmosis Systems*, *Ultrapure Water* 4(6):34-37, 1987.
- AMJAD, Z., *Deposit Control Agents for Reverse Osmosis Applications*, *Ultrapure Water* 6(5): 57-60, 1989a.
- AMJAD, Z., HOOLEY, J. P. and WORKMAN, K. W., *Copolymer Based Reverse Osmosis Water Treatment Programs: New Developments wich Expand their Applications*, Presented at National Water Supply Improvement Association, Biannual Conferences, 31 July-4 Aug., San Diego, 1988.
- AMJAD, Z., *Advances in Membrane Cleaners for Reverse Osmosis Systems*, *Ultrapure Water* 6(6):38-42, 1989b.
- AMJAD, Z., WORKMAN, K. R., CASTETE, D. R., In: Amjad Z., *Reverse Osmosis-Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 7, 1992.
- BRADLEY, R., In: Amjad, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 4, 1992.

- BRANDT, D. C.; LEITNER, G. F. and LEITNER, W. E., In: Amjad, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 1, 1992.
- BUECKER, B., *Fundamental of Steam Generation Chemistry*, Penn Well Corporation, Chapter 3, Makeup Water Treatment, 2000.
- BUKAY, M., *Reverse Osmosis Fundamentals*, Michael Bukay and Associates, p. 25-26, 1996.
- BURNS and ROE Inc., *Development of Improved Cleaning and Surface Regeneration Methods and Economics Analysis of these Methods for Seawater Membrane*, OWRT Contract N° 14-34-0001-9524, Office of Water Research and Technology, Washington DC, 1981.
- BYRNE, W., *Reversis Osmosis – A practical guide for Industrial Users*, Tall Oaks Publishing Inc., 1995.
- CADOTE, J. E., KING, R. S., MARJELE, R., HULTMAN, C. and PETERSEN, R. J., *Posttreatment Process for Reverse Osmosis Membranes*, Report N° 82-02454, Office of Water Research and Technology, Washington DC, 1981.
- CHERYAN, M., *Ultrafiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., p. 1-2, 1996.
- COROMINAS, B. G. T., MATEO, J. V. G, ZAMORA, L. L., CALATAYUD, J. M., *Determination of Tannic Acid by Direct Chemiluminescence in a FIA Assembly*, *Talanta*, 58 (1243-1251), 2002.
- DALTON, G. L., PIENAAR, H. S. and SANDERSON, R. D., *Supplemental Polymer Coatings in Reverse Osmosis Membrane Improvement and Regeneration*, *Desalination*, 24 (235), 1977.
- DELALU, H., PEYROT, L., DURICHE, C., ELOMAR, F., ELKHATIB, M., *Synthesis of Enriched Solutions of Chloramine Starting form Hypochlorite at High Cholometric Degree*, *Chemical Engineering Journal*, 83 (219-224), 2001.
- EBRAHIM, S., *Cleaning and Regeneration of Membranes in Desalination and Wasterwater Applications: State of the art*, *Desalination*, 96 (225-238), 1994.
- FILHO, D. F. S., *Tecnologia de Tratamento de Água*, Livraria Nobel, 1980.
- FLEMMING, H., In: Amjad, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 6, 1992.

- FRAGNITO, H. L., CRUZ, C. H. B., COSTA, I. F. e MELLO, B. A., *Guia para Física Experimental – Caderno de Laboratório*, Gráficos e Erros, Capítulo 4, Instituto de Física – Unicamp, disponível online [www.ifi.unicamp.br/brito/graferr.pdf](http://www.ifi.unicamp.br/brito/graferr.pdf), 1997.
- GASH, G. J., *Chloramines*, extraído de Osmonics, <http://www.osmonics.com/products/page813.htm> em março, 2002.
- GAUBERGEN D. and BAEYENS, J., *Modeling and Scale-up of Reverse Osmosis Separation*, *Desalination*, 139 (275), 2001.
- GRAHAM, S. I., REITZ, R. L. and HICKMAN, C. E., *Improving Reverse Osmosis Performance through Periodic Cleaning*, *Desalination*, (74) 113-124, 1989.
- HO, W. S. W. e SIRKAR, K. K., *Membrane Handbook*, Chapman & Hall, Part I e VI, 1992.
- HOOLEY, J. P.; PITTNER, G. A. and AMJAD, Z., In: Amjad, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 5, 1992.
- IBORRA, M. I., LORA, J., ALCAINA, M. I. and ARNAL J. M., *Effect of Oxidation agents on Reverse Osmosis Membrane Performance to Brackish Water Desalination*, *Desalination*, 108 (83-89), 1996.
- JENSEN, J. N e JOHNSON, J. D., *Interferences by Monochloramines and Organic Chloramines in Free Available Chlorine Methods. 2. N,N – p-phenylenediamine*, *Environmental Science Technology*, 24 (985-990), 1990.
- LAWLESS, H. T., CORRIGAN, C. J., and LEE, C. B., *Interactions of Astringent Substances*, *Chemical Senses*, Volume 19, Issue 2, p. 141-154, 1994.
- LOGAN, D. L., *Deposit Control in Cellulosic and Poliamid RO System*,. Paper nº 333, *Corrosion 87*, Paper presented at the National Association of Corrosio Engineers, Houston, Texas, 1987.
- LUSS, G., *Cleaning RO Units Used for Potable Water Production*, *Water World News*, March/April, pp. 18-19, 1986.
- MACEDO, A. B., *Águas & Águas*, Ortofarma – Laboratório de Controle de Qualidade, Juiz de Fora, MG, p.20, 2000.
- MATSUURA T., In: Amjad, Z., *Reverse Osmosis – Membrane Technology*, Water Chemistry and Industrial Applications, Chapman & Hall, Chapter 2, 1992.

- MOHAMMADI, T., *Chemical Cleaning of Polyamid Membrane*, Desalination, 139 (381), 2001.
- MULDER, M., *Basic Principle of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers Group, 1996.
- NETTO, J. M. A., *Técnica de Abastecimento e Tratamento de Água*, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, Companhia Estadual de Tecnologia de Saneamento Básico e de Controle da Poluição das Águas, Volume II, 1974.
- PONTIUS, W. F., *Water Quality and Treatment, A Handbook of Community Water Supplies*, American Water Works Association, 4ª Edição, McGraw-Hill, Inc., 1990.
- REITZ, R. L., *Development of a Broad Spectrum Antiscalant for Reverse Osmosis Systems*, Paper presented at the 12<sup>th</sup> Annual Conference Sponsored by Water Supply Improvement Association, May 13-18, at Orlando, Florida, 1984.
- RICHTER, C. A., NETTO, J. M. A., *Tratamento de Água, Tecnologia Atualizada*, Editora Edgard Blucher Ltda, 1991.
- SANTOS FILHO, D. F., *Tecnologia de Tratamento de Água*, Livraria Nobel, Capítulo 1, 1981.
- SCHENEIDER, R. P., *Membranas Filtrantes para o Tratamento de Água, Esgoto e Água de Reuso*, ABES, São Paulo, 2001.
- SHANG, C. e BLATCHELEY, *Differentiation and Quantification of Free Chlorine and Inorganic Chloramines in Aqueous Solution by MIMS*, Environmental Science Technology, 33 (2218-2223), 1999.
- SILVA, J. B. A., *Estudo do Rejuvenescimento de Membranas de Poliamida de Osmose Reversa Utilizando Ácido Tânico*, Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, PPGEQ/UFRGS, 2001.
- SINGH, R., *Polyamide Polymer Solution Behaviour under Chlorination Conditions*, Journal of Membrane Science, 88 (285-297), 1994 (a).
- SINGH, R., *Characteristics of a Chlorine-resistant Reverse Osmosis Membrane*, Desalination, 95 (24-37), 1994 (b).
- SOLWASKY, R. A. and NOBLE, A. C., *Comparison of the Effects of Concentration, pH and Anion Species on Astringency and Sourness of Organic Acids*, Chemical Senses, Volume 23, Issue 3, p. 343-349, 1998.

- 
- SUBCASKY, W. J. and SEGOVIA, G., *Determination of the Surface and Colloidal Conditions which Can Lead to High Salt Rejection Reverse Osmosis Polymer Membranes*, Prepared for OSW, Water Research and Development Progress Report N° 466, 1971.
- TANAKA, S., NUMATA, K., KUSUMOTO, H., SEKINO, M., *New Disinfection Method in RO Seawater Desalination Systems*, *Desalination*, 96 (191-199), 1994.
- TCHOBANOGLUS, G. and SCHROEDER, E. D., *Water Quality Management*, Addison Wesley Publishing Company, Inc., p.560-571, 1985.
- VROUWENVELDER, J. S. and KOOIJ, D., *Diagnosis, Prediction and Prevention of Biofouling of NF and RO Membranes*, *Desalination*, 139 (65-71), 2001.
- WHITE, G. C., *Handbook of Chlorination for Potable Water, Wasterwater, Cooling Water, Industrial Processes, and Swimming Pools*, Van Nostrand Reinhold Company, 1972.
- WHITTAKER, C.; RIDGWAY, H. F.; OLSON, B. H., *Evaluation of Cleaning Strategies for Removal of Biofilms from Reverse Osmosis Membranes*, *Applied and Environmental Microbiology* 48, pp 395-403, 1994.

## Apêndice A

### Operação do Sistema de OR em Bancada

O sistema de OR, Figura 3.1, foi operado seguindo-se a seqüência de operações descritas a seguir:

1. A membrana plana é cortada em forma de retângulo com dimensões de 5,1 cm por 11,0 cm. A membrana cortada é colocada no módulo de OR (4) e este é então fechado. Em experimentos onde se utilizou membrana módulo em espiral, esta foi carregada no interior do vaso de pressão do sistema de OR fornecido pela FLUID SYSTEMS.
2. Com o sistema previamente limpo a solução de alimentação é adicionada no tanque de alimentação (1) com a válvula V1 fechada. Se for necessário preparar a solução dentro do tanque de alimentação, é adicionado primeiramente água destilada, tomando como referência a graduação externa de volume do tanque de alimentação, e com as válvulas V1 e V2 fechadas procede-se a adição dos solutos e a homogeneização da solução, ajustando-se os parâmetros de concentrações e pH nos valores desejados. O volume morto do restante do sistema deve ser considerado para a preparação das soluções. Este volume foi estimado em 2 litros, e posteriormente, quando for misturado com a solução do tanque de alimentação, novos ajustes de concentrações e pH deverão ser realizados.
3. A temperatura do banho termostático (5) é ajustada no valor desejado para o experimento e é então ligado.
4. Com as válvulas V1, V6 e V7 fechadas, e as válvulas V2, V3, V4, V5 abertas a bomba (2) é acionada. Essa operação faz com que todo o fluido bombeado alimente a recirculação, retornando ao tanque de alimentação, sem contato com a membrana contida no módulo (4), a fim de conseguir a estabilização da temperatura.

5. Posteriormente a válvula V7 é aberta, fazendo com que o módulo contendo a membrana seja alimentado com a solução. Nesta etapa de homogeneização de todo o sistema são realizados os últimos ajustes físico-químicos da solução, tais como pH, temperatura e concentrações. Com todas as condições ajustadas aos valores desejados é iniciado a pressurização do sistema, combinando as posições de fechamento das válvulas agulha V3 e V7 até obter-se a vazão e pressão de alimentação desejadas. A vazão de alimentação é considerada com sendo a própria vazão de concentrado, já que a vazão de permeado é desprezível quando comparada com a vazão de concentrado. A vazão de concentrado é determinada pelo tempo de enchimento de uma proveta de 1 litro. Com todos os parâmetros ajustados e estabilizados é marcado o tempo de início do experimento.
6. Nos momentos desejados são realizadas as medidas das concentrações da alimentação e do permeado e a medida de vazão de permeado. A medida da concentração da alimentação é realizada utilizando-se solução coletada diretamente do tanque de alimentação. As medidas de vazão de permeado são realizadas pelo tempo de enchimento de provetas com volumes adequados. Para medidas da vazão do permeado quando estiver em operação o módulo para membrana plana é utilizada uma proveta de 10 mL, já que a vazão é extremamente baixa. Para medidas de vazão do permeado quando a membrana módulo em espiral estiver em operação é utilizada uma proveta de 50 ou de 100 mL. As medidas de concentrações do permeado são realizadas aproveitando-se a mesma amostra coletada na proveta.
7. Após o término de cada experimento a bomba (2) e o banho termostático (5) são desligados e procede-se a limpeza do sistema, como descrito a seguir.
8. Fechar a válvula V2 e abrir a válvula V1 para drenar a solução do tanque de alimentação para fora do sistema. Com o tanque de alimentação vazio a válvula V1 é fechada e procede-se um enxágüe com água destilada do interior do tanque de alimentação, e este volume é novamente drenado abrindo a válvula V1. O tanque de alimentação é então completado com água destilada a fim de enxaguar o restante do sistema. As válvulas V2, V3, V4, V5 e V7 são abertas e, com os retornos de concentrado e recirculação previamente direcionados para fora do tanque de alimentação, a bomba é acionada. Por conter menor volume, a recirculação é enxaguada rapidamente e redirecionada para dentro do tanque de alimentação, a corrente de concentrado deve permanecer sendo drenada para fora do sistema até apresentar características da água destilada. A bomba é então desligada e a mangueira da corrente do concentrado é novamente direcionada para o interior do tanque de alimentação.

## Apêndice B

### Dados Experimentais

**Tabela B.1:** Experimento 1.1, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl antes do rejuvenescimento.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	1,50	3900	2009,24	428,0	197,40	90,18
12	1,46	3910	2014,56	420,0	193,67	90,39
18	1,50	3810	1961,37	398,0	183,42	90,65
24	1,49	3870	1993,28	409,0	188,55	90,54
30	1,52	3900	2009,24	413,0	190,41	90,52

**Tabela B.2:** Experimento 1.1, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl depois do rejuvenescimento com vazão de ácido tânico de  $1,02 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	1,02	3880	1998,60	121,3	54,43	97,28
12	1,04	3880	1998,60	124,4	55,87	97,20
18	1,10	3990	2057,11	129,9	58,43	97,16
24	1,07	3990	2057,11	129,9	58,43	97,16
30	1,07	3940	2030,52	121,9	54,71	97,31

**Tabela B.3:** Experimento 1.2, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl antes do rejuvenescimento.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	1,51	3850	1974,24	513,0	237,03	87,99
12	1,50	3910	2006,02	517,0	238,89	88,09
18	1,52	3870	1984,84	502,0	231,90	88,32
24	1,53	3880	1990,13	516,0	238,43	88,02
30	1,52	3880	1990,13	514,0	237,49	88,07

**Tabela B.4:** Experimento 1.2, avaliação da membrana BW30 utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl depois do rejuvenescimento com vazão de ácido tânico de  $1,2 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	1,11	3920	2011,32	168,7	76,52	96,20
12	1,16	3900	2000,73	169,8	77,04	96,15
18	1,14	3890	1995,43	170,9	77,55	96,11
24	1,17	3960	2032,51	179,3	81,46	95,99
30	1,18	3940	2021,91	179,5	81,56	95,97

**Tabela B.5:** Experimento 1.3, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	1,70	3880	1998,60	82,9	36,52	98,17
6	1,68	3900	2009,24	82,3	36,24	98,20
12	1,53	3890	2003,92	81,0	35,64	98,22
18	1,65	3890	2003,92	80,2	35,27	98,24
24	1,67	3890	2003,92	79,8	35,08	98,25
30	1,68	3890	2003,92	79,8	35,08	98,25

**Tabela B.6:** Experimento 1.3, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl após rejuvenescimento com ácido tânico.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	1,19	3880	1998,60	76,0	33,31	98,33
6	1,28	3870	1993,28	73,9	32,33	98,38
12	1,05	3880	1998,60	73,7	32,24	98,39
18	1,42	3880	1998,60	72,7	31,77	98,41
24	1,38	3880	1998,60	71,3	31,12	98,44
30	1,40	3880	1998,60	71,4	31,16	98,44

**Tabela B.7:** Experimento 1.4, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução de alimentação da OR industrial.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Retenção de NaCl (%)
0	1,80	140,7	4,41	96,87
6	1,772	141,0	4,2	97,02
12	1,78	140,9	3,9	97,23
18	1,80	141,0	3,8	97,32
24	1,80	140,9	3,5	97,51
30	1,70	141,5	3,4	97,57

**Tabela B.8:** Experimento 1.4, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução de alimentação da OR industrial após rejuvenescimento com ácido tânico.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Retenção de NaCl (%)
0	1,50	140,7	2,6	98,15
6	1,49	141,0	2,5	98,21
12	1,50	140,9	2,5	98,23
18	1,45	141,0	2,5	98,20
24	1,47	140,9	2,4	98,27
30	1,49	141,5	2,4	98,30

**Tabela B.9:** Experimento 1.5, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	1,58	3890	2003,92	111,4	49,81	97,51
6	1,61	3900	2009,24	108,7	48,55	97,58
12	1,63	3910	2014,56	107,5	47,99	97,62
18	1,63	3900	2009,24	104,8	46,73	97,67
24	1,63	3890	2003,92	103,7	46,22	97,69
30	1,63	3900	2009,24	101,8	45,33	97,74

**Tabela B.10:** Experimento 1.5, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl após limpeza química das membranas.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	1,95	3920	2019,88	128,7	57,88	97,13
6	1,96	3920	2019,88	127,9	57,50	97,15
12	1,95	3930	2025,20	127,1	57,13	97,18
18	1,95	3940	2030,52	125,7	56,48	97,22
24	1,92	3940	2030,52	124,3	55,82	97,25
30	1,96	3940	2030,52	124,0	55,68	97,26

**Tabela B.11:** Experimento 1.5, avaliação da membrana ACM1 industrial utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl após rejuvenescimento das membranas com ácido tânico.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	1,45	3880	1998,60	69,4	30,23	98,49
6	1,45	3890	2003,92	69,0	30,04	98,50
12	1,44	3890	2003,92	68,9	30,00	98,50
18	1,44	3890	2003,92	68,5	29,81	98,51
24	1,44	3890	2003,92	67,8	29,48	98,53
30	1,44	3890	2003,92	67,5	29,35	98,54

**Tabela B.12:** Experimento 2.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl em pH 5.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,64	3880	1998,60	62,8	27,15	98,64
6	0,63	3880	1998,60	56,3	24,12	98,79
12	0,64	3880	1998,60	53,2	22,68	98,87
18	0,64	3890	2003,92	51,6	21,93	98,91
24	0,64	3890	2003,92	48,6	20,53	98,98
30	0,64	3880	1998,60	47,0	19,79	99,01

**Tabela B.13:** Experimento 2.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl em pH 7.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,78	3900	2009,24	28,1	10,98	99,45
6	0,77	3910	2014,56	28,0	10,93	99,46
12	0,77	3890	2003,92	27,1	10,51	99,48
18	0,77	3900	2009,24	26,5	10,23	99,49
24	0,77	3900	2009,24	26,1	10,05	99,50
30	0,77	3900	2009,24	25,9	9,95	99,50

**Tabela B.14:** Experimento 2.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl em pH 10.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,6	4020	2073,07	53,8	22,96	98,89
6	0,60	3930	2025,20	57,1	24,50	98,79
12	0,61	3930	2025,20	54,9	23,47	98,84
18	0,62	3930	2025,20	55,0	23,52	98,84
24	0,61	3930	2025,20	55,0	23,52	98,84
30	0,62	3930	2025,20	54,0	23,05	98,86

**Tabela B.15:** Experimento 2.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução de alimentação da OR industrial em pH 5.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Retenção de NaCl (%)
0	0,77	89,3	8,2	90,77
6	0,78	89,3	7,2	91,94
12	0,80	89,4	6,5	92,67
18	0,77	89,3	6,3	92,95
24	0,76	89,3	5,9	93,38
30	0,77	89,2	5,7	93,57

**Tabela B.16:** Experimento 2.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução de alimentação da OR industrial em pH 7.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Retenção de NaCl (%)
0	0,70	93,2	9,0	90,34
6	0,73	93,3	7,6	91,85
12	0,73	93,4	6,5	92,99
18	0,75	93,6	5,9	93,70
24	0,75	93,6	5,1	94,59
30	0,72	93,6	4,8	94,93

**Tabela B.17:** Experimento 2.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução de alimentação da OR industrial em pH 10.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Retenção de NaCl (%)
0	0,69	163,5	8,5	94,80
6	0,70	163,3	8,9	94,56
12	0,70	162,9	9,7	94,08
18	0,71	162,9	10,4	93,62
24	0,72	162,5	10,9	93,26
30	0,71	162,0	11,4	92,99

**Tabela B.18:** Experimento 2.3, medidas de fluxo de permeado na faixa de temperatura de 11,5 a 35°C, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Temperatura (°C)
0,41	11,5
0,48	16,7
0,56	20,4
0,78	25,0
0,99	30,0
1,09	35,0

**Tabela B.19:** Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 18,5° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,77	0,55	3930	2045,82	27,6	10,97	99,46
9,8	0,45	3930	2045,82	26,2	10,35	99,49
7,85	0,33	3940	2051,18	29,4	11,75	99,43
5,88	0,22	3940	2051,18	33,6	13,59	99,34
3,92	0,13	3930	2045,82	41,0	16,82	99,18
1,96	0,041	3930	2045,82	51,4	21,37	98,96

**Tabela B.20:** Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 20° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,77	0,57	3930	2045,82	28,6	11,40	99,44
9,8	0,47	3930	2045,82	29,8	11,93	99,42
7,85	0,36	3940	2051,18	32,1	12,93	99,37
5,88	0,26	3930	2045,82	35,5	14,42	99,29
3,92	0,15	3930	2045,82	44,5	18,35	99,10
1,96	0,0058	3930	2045,82	62,2	26,08	98,73

**Tabela B.21:** Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 25° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,77	0,68	3880	2018,99	24,6	9,66	99,52
9,8	0,55	3870	2013,62	25,1	9,87	99,51
7,85	0,44	3890	2024,35	28,7	11,45	99,43
5,88	0,31	3890	2024,35	31,4	12,63	99,38
3,92	0,18	3890	2024,35	41,0	16,82	99,17
1,96	0,073	3890	2024,35	58,3	24,38	98,79

**Tabela B.22:** Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 30° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado ( $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu s \cdot cm^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,77	0,87	3920	2040,45	26,5	10,49	99,49
9,8	0,74	3890	2024,35	27,3	10,84	99,47
7,85	0,58	3900	2029,72	29,5	11,80	99,42
5,88	0,42	3900	2029,72	35,4	14,37	99,29
3,92	0,24	3910	2035,08	46,0	19,01	99,07
1,96	0,093	3910	2035,08	78,1	33,03	98,38

**Tabela B.23:** Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 35° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado ( $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu S \cdot cm^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu s \cdot cm^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,77	0,93	3860	2008,25	29,1	11,62	99,42
9,8	0,74	3830	1992,15	30,9	12,41	99,38
7,85	0,59	3840	1997,52	34,0	13,76	99,31
5,88	0,42	3850	2002,89	39,9	16,34	99,18
3,92	0,25	3860	2008,25	52,3	21,76	98,92
1,96	0,10	3850	2002,89	85,4	36,22	98,19

**Tabela B.24:** Experimento 2.4, medidas de retenção de sais na faixa de pressão de 1,96 a 11,77 bar a uma temperatura de 40° C, utilizando uma solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Pressão (bar)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
11,77	1,20	3820	1986,79	145,1	62,31	96,86
9,8	1,04	3820	1986,79	154,2	66,28	96,66
7,85	0,82	3810	1981,42	171,6	73,88	96,27
5,88	0,58	3810	1981,42	208,0	89,79	95,47
3,92	0,38	3810	1981,42	274,0	118,63	94,01
1,96	0,15	3820	1986,79	437,0	189,85	90,44

**Tabela B.25:** Experimento 3.1, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado pelo método DPD titulométrico

Espécie	Volume Titulado (mL)	Concentração (ppm)
Cloro livre	1,00	10,0
Monocloramina	0,95	19,0
Dicloramina	0,13	2,60
Cloro livre	0,50	10,0
Monocloramina	2,44	48,8
Dicloramina	0,09	1,8
Cloro livre	1,11	11,1
Monocloramina	3,30	66,0
Dicloramina	0,14	2,8

**Tabela B.26:** Experimento 3.2, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado pelo método DPD colorimétrico.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0107	0,057	5,7
Monocloramina	0,1352	0,795	79,5
Dicloramina	0	0	0
Cloro livre	0,0116	0,063	6,3
Monocloramina	0,1374	0,808	80,1
Dicloramina	0	0	0

**Tabela B.27:** Experimento 3.3, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 100 ppm de hipoclorito de sódio e 90,7 ppm de cloreto de amônio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração corrigida (ppm)
Cloro livre	0,0107	0,058	5,8
Monocloramina	0,1352	0,795	79,5
Dicloramina	0	0	0
Cloro livre	0,0116	0,063	6,3
Monocloramina	0,1490	0,877	87,7
Dicloramina	0	0	0

**Tabela B.28:** Experimento 3.4, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 100 ppm de hipoclorito de sódio e 107 ppm de cloreto de amônio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0089	0,047	4,7
Monocloramina	0,077	0,450	45,0
Dicloramina	0	0	0
Cloro livre	0,006	0,027	2,7
Monocloramina	0,082	0,482	48,2
Dicloramina	0	0	0

**Tabela B.29:** Experimento 3.5, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 100 ppm de hipoclorito de sódio, 90,7 ppm de cloreto de amônio e 10 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0068	0,034	3,4
Monocloramina	0,1054	0,618	61,8
Dicloramina	0	0	0

**Tabela B.30:** Experimento 3.6, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio, 70 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0027	0,010	10,0
Monocloramina	0,0810	0,474	473,9
Dicloramina	0	0	0
Cloro livre	0,0026	0,009	9,5
Monocloramina	0,0601	0,350	350,0
Dicloramina	0	0	0

**Tabela B.31:** Experimento 3.7, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio e 635 ppm de cloreto de amônio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0083	0,043	43,2
Monocloramina	0,0985	0,578	577,6
Cloro livre	0,0042	0,0189	18,9
Monocloramina	0,1145	0,672	672,4
Cloro livre	0,0042	0,0189	18,9
Monocloramina	0,1145	0,672	672,0
Cloro livre	0,0084	0,044	44,0
Monocloramina	0,078	0,456	456,2
Cloro livre	0,0061	0,030	30,0
Monocloramina	0,0784	0,459	458,5
Cloro livre	0,0052	0,025	24,9
Monocloramina	0,071	0,415	414,7
Cloro livre	0,0061	0,030	30,0
Monocloramina	0,0605	0,352	352,0

**Tabela B.32:** Experimento 3.8, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 10 ppm de bissulfito de sódio

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0074	0,038	37,9
Monocloramina	0,0719	0,420	420,0
Cloro livre	0,0089	0,047	46,8
Monocloramina	0,0674	0,393	393,4

**Tabela B.33:** Experimento 3.9, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 50 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,004	0,018	17,8
Monocloramina	0,0754	0,441	441,0
Cloro livre	0,0037	0,016	16,0
Monocloramina	0,0739	0,432	432,0

**Tabela B.34:** Experimento 3.10, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 100 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0017	0,004	4,0
Monocloramina	0,0631	0,368	368,0
Cloro livre	0,0021	0,006	6,52
Monocloramina	0,0716	0,418	418,0

**Tabela B.35:** Experimento 3.11, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 200 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0033	0,014	14
Monocloramina	0,0647	0,377	377,0
Cloro livre	0,0028	0,010	10,0
Monocloramina	0,0576	0,335	335,0

**Tabela B.36:** Experimento 3.12, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 300 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,001	0	0
Monocloramina	0,0606	0,353	353,0
Cloro livre	0,0012	0,001	1,0
Monocloramina	0,0546	0,317	317,0
Cloro livre	0,0008	0	0
Monocloramina	0,0616	0,359	359,0
Cloro livre	0,0012	0,001	1,0
Monocloramina	0,0651	0,380	380,0

**Tabela B.37:** Experimento 3.13, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 350 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0009	0	0
Monocloramina	0,0502	0,291	291,0
Cloro livre	0,0016	0,003	3,0
Monocloramina	0,0478	0,277	277,0

**Tabela B.38:** Experimento 3.14, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 700 ppm de hipoclorito de sódio, 635 ppm de cloreto de amônio e 400 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0009	0	0
Monocloramina	0,0425	0,245	245,0
Cloro livre	0,0006	0	0
Monocloramina	0,0407	0,235	235,0

**Tabela B.39:** Experimento 3.15, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 3500 ppm de hipoclorito de sódio, 3200 ppm de cloreto de amônio e 1500 ppm de bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,002	0,006	6,0
Monocloramina	0,0184	0,103	103,0
Dicloramina	0,1236	0,617	617,0
Cloro livre	0,0015	0,003	3,0
Monocloramina	0,0316	0,181	181,0
Dicloramina	0,1236	0,534	534,0

**Tabela B.40:** Experimento 3.16, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 3500 ppm de hipoclorito de sódio, 3200 ppm de cloreto.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0154	0,085	85,0
Monocloramina	0,5023	2,969	2969,0
Dicloramina	0	0	0
Cloro livre	0,0143	0,078	78,0
Monocloramina	0,4934	2,917	2917,0
Dicloramina	0	0	0

**Tabela B.41:** Experimento 3.17, análise da concentração de cloro livre e cloro combinado utilizando 3500 ppm de hipoclorito de sódio, 3200 ppm de cloreto e 300 bissulfito de sódio.

Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
Cloro livre	0,0059	0,029	29,0
Monocloramina	0,3392	2,003	2003,0
Dicloramina	0,3859	0,271	271,0
Cloro livre	0,0135	0,074	74,0
Monocloramina	0,3417	2,018	2018,0
Dicloramina	0,383	0,238	238,0

**Tabela B.42:** Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	0,34	3830	1972,01	51,0	21,65	98,90
12	0,35	3850	1982,64	48,7	20,58	98,96
18	0,35	3840	1977,32	48,9	20,67	98,95
24	0,35	3860	1987,96	48,6	20,53	98,97
30	0,35	3840	1977,32	49,1	20,77	98,95

**Tabela B. 43:** Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 depois de 24 horas em contato com a solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	0,47	3870	1993,28	48,3	20,39	98,98
12	0,47	3870	1993,28	38,5	15,83	99,21
18	0,47	3870	1993,28	37,5	15,36	99,23
24	0,47	3870	1993,28	37,1	15,17	99,24
30	0,48	3880	1998,60	37,0	15,13	99,24

**Tabela B. 44:** Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 depois de 48 horas em contato com a solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	0,42	3860	1987,96	40,0	16,53	99,17
12	0,42	3970	2046,47	39,9	16,48	99,19
18	0,42	3860	1987,96	40,9	16,94	99,15
24	0,42	3870	1993,28	39,1	16,11	99,19
30	0,42	3870	1993,28	39,2	16,15	99,19

**Tabela B. 45:** Experimento 4.1, avaliação da membrana ACM1 depois de 72 horas em contato com a solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	0,54	3850	1982,64	45,0	18,86	99,05
12	0,54	3840	1977,32	41,1	17,04	99,14
18	0,54	3850	1982,64	40,5	16,76	99,15
24	0,54	3840	1977,32	40,2	16,62	99,16
30	0,54	3840	1977,32	40,4	16,71	99,15

**Tabela B.46:** Experimento 4.2, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,47	3900	2009,24	54,8	23,42	98,83
6	0,47	3900	2009,24	52,4	22,31	98,89
12	0,47	3900	2009,24	50,4	21,37	98,94
18	0,47	3900	2009,24	59,1	25,43	98,73
24	0,47	3900	2009,24	57,0	24,45	98,78
30	0,47	3910	2014,56	56,7	24,31	98,79

**Tabela B.47:** Experimento 4.2, avaliação da membrana ACM1 após contato com solução de hipoclorito de sódio a 500 ppm utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	0,47	3860	1987,96	33,9	13,68	99,31
12	0,47	3860	1987,96	33,0	13,26	99,33
18	0,47	3860	1987,96	31,9	12,75	99,36
24	0,47	3860	1987,96	31,8	12,70	99,36
30	0,48	3860	1987,96	32,0	12,80	99,36

**Tabela B.48:** Experimento 4.3, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,34	3830	1972,01	51	21,65	98,90
6	0,35	3850	1982,64	48,7	20,58	98,96
12	0,35	3840	1977,32	48,9	20,67	98,95
18	0,35	3860	1987,96	48,6	20,53	98,97
24	0,35	3840	1977,32	49,1	20,77	98,95

**Tabela B.49:** Experimento 4.3, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com solução de cloraminas utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
6	0,29	3870	1993,28	32,8	13,17	99,34
12	0,29	3870	1993,28	33,3	13,40	99,33
18	0,28	3880	1998,60	32,4	12,98	99,35
24	0,30	3860	1987,96	32,6	13,08	99,34

**Tabela B.50:** Experimento 4.3, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o experimento.

Tempo (horas)	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0008	0	0
0	1	Monocloramina	0,0373	0,215	215,0
0	1	Cloro livre	0,0011	0,0005	0,5
0	1	Monocloramina	0,03	0,172	172,0
4	1	Cloro livre	-0,0004	0	0
4	1	Monocloramina	0,0105	0,056	56,0
4	1	Cloro livre	-0,0006	0	0
4	1	Monocloramina	0,009	0,047	47,0
0	2	Cloro livre	-0,0003	0	0
0	2	Monocloramina	0,0342	0,196	196,6
0	2	Cloro livre	0	0	0
0	2	Monocloramina	0,03	0,172	172,0
4	2	Cloro livre	0,0001	0	0
4	2	Monocloramina	0,0078	0,040	40,0
4	2	Cloro livre	-0,0007	0	0
4	2	Monocloramina	0,007	0,0355	35,0

**Tabela B.51:** Experimento 4.4, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,41	3900	2009,24	63,9	27,67	98,62
6	0,42	3890	2003,92	60,9	26,27	98,69
12	0,43	3890	2003,92	59,9	25,80	98,71
18	0,43	3910	2014,56	57,5	24,68	98,77
24	0,42	3910	2014,56	57,1	24,50	98,78
30	0,42	3910	2014,56	57,0	24,45	98,79

**Tabela B.52:** Experimento 4.4, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com a solução de cloraminas, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,22	3850	1982,64	98,0	43,56	97,80
6	0,21	3850	1982,64	97,2	43,19	97,82
12	0,22	3850	1982,64	94,9	42,12	97,88
18	0,22	3850	1982,64	92,2	40,86	97,94
24	0,22	3850	1982,64	88,6	39,18	98,02
30	0,22	3850	1982,64	84,9	37,46	98,11

**Tabela B.53:** Experimento 4.4, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o primeiro dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0007	0	0
0	1	Monocloramina	0,038	0,219	219,0
0	1	Cloro livre	0,0003	0	0
0	1	Monocloramina	0,039	0,225	225,0
2	1	Cloro livre	-0,0004	0	0
2	1	Monocloramina	0,0332	0,190	190,0
2	1	Cloro livre	0,0007	0	0
2	1	Monocloramina	0,0301	0,172	172,0
0	2	Cloro livre	0	0	0
0	2	Monocloramina	0,0277	0,158	158,0
0	2	Cloro livre	-0,0001	0	0
0	2	Monocloramina	0,0406	0,235	235,0
2	2	Cloro livre	-0,0002	0	0
2	2	Monocloramina	0,0187	0,105	105,0
2	2	Cloro livre	0,0004	0	0
2	2	Monocloramina	0,0187	0,105	105,0
0	3	Cloro livre	0,0009	0	0
0	3	Monocloramina	0,033	0,189	189,0
0	3	Cloro livre	0,0017	0,004	4,0
0	3	Monocloramina	0,03	0,171	171,0
2	3	Cloro livre	-0,0001	0	0
2	3	Monocloramina	0,0107	0,057	57,0
2	3	Cloro livre	0	0	0
2	3	Monocloramina	0,009	0,047	47,0
0	4	Cloro livre	0	0	0
0	4	Monocloramina	0,0233	0,132	132,0
0	4	Cloro livre	-0,0003	0	0
0	4	Monocloramina	0,0327	0,187	187,0
2	4	Cloro livre	0,0003	0	0
2	4	Monocloramina	0,0153	0,085	85,0
2	4	Cloro livre	-0,0001	0	0
2	4	Monocloramina	0,0156	0,086	86,0

**Tabela B.54:** Experimento 4.4, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o segundo dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	-0,0001	0	0
0	1	Monocloramina	0,0338	0,194	194,0
0	1	Cloro livre	-0,0002	0	0
0	1	Monocloramina	0,0367	0,211	211,0
2	1	Cloro livre	0,001	0	0
2	1	Monocloramina	0,009	0,047	47,0
2	1	Cloro livre	-0,0003	0	0
2	1	Monocloramina	0,0085	0,044	44,0
0	2	Cloro livre	0,0011	0	0
0	2	Monocloramina	0,034	0,195	195,0
0	2	Cloro livre	0,0007	0	0
0	2	Monocloramina	0,0342	0,197	197,0
2	2	Cloro livre	0,002	0,005	5,0
2	2	Monocloramina	0,0126	0,068	68,0
2	2	Cloro livre	0,0006	0	0
2	2	Monocloramina	0,0053	0,025	25,0
0	3	Cloro livre	-0,001	0	0
0	3	Monocloramina	0,026	0,148	148,0
0	3	Cloro livre	-0,0001	0	0
0	3	Monocloramina	0,0241	0,137	137,0
2	3	Cloro livre	-0,0006	0	0
2	3	Monocloramina	0,0092	0,048	48,0
2	3	Cloro livre	-0,001	0	0
2	3	Monocloramina	0,0116	0,063	63,0
0	4	Cloro livre	-0,0012	0	0
0	4	Monocloramina	0,0238	0,135	135,0
0	4	Cloro livre	-0,0001	0	0
0	4	Monocloramina	0,021	0,118	118,0
2	4	Cloro livre	0,0007	0	0
2	4	Monocloramina	0,0051	0,024	24,0
2	4	Cloro livre	-0,0008	0	0
2	4	Monocloramina	0,0037	0,016	16,0

**Tabela B.55:** Experimento 4.4, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o terceiro dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0014	0,002	2,0
0	1	Monocloramina	0,0255	0,145	145,0
0	1	Cloro livre	0,0002	0	0
0	1	Monocloramina	0,0257	0,146	146,0
2	1	Cloro livre	0,0008	0	0
2	1	Monocloramina	0,007	0,035	35,0
2	1	Cloro livre	0,0007	0	0
2	1	Monocloramina	0,005	0,024	24,0
0	4	Cloro livre	-0,0003	0	0
0	4	Monocloramina	0,0344	0,197	197,0
0	4	Cloro livre	0	0	0
0	4	Monocloramina	0,0345	0,198	198,0
2	4	Cloro livre	0	0	0
2	4	Monocloramina	0,0086	0,045	45,0
2	4	Cloro livre	0,0006	0	0
2	4	Monocloramina	0,0053	0,025	25,0

**Tabela B.56:** Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o quarto dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	-0,0001	0	0
0	1	Monocloramina	0,0271	0,154621	154,6209
0	1	Cloro livre	0,0004	0	0
0	1	Monocloramina	0,0255	0,145142	145,1422
2	1	Cloro livre	0,0008	0	0
2	1	Monocloramina	0,007	0,035545	35,54502
2	1	Cloro livre	0,0007	0	0
2	1	Monocloramina	0,005	0,023697	23,69668
0	4	Cloro livre	-0,0011	0	0
0	4	Monocloramina	0,0253	0,143957	143,9573
0	4	Cloro livre	-0,0013	0	0
0	4	Monocloramina	0,0319	0,183057	183,0569
2	4	Cloro livre	-0,0011	0	0
2	4	Monocloramina	0,0063	0,031398	31,3981
2	4	Cloro livre	-0,0013	0	0
2	4	Monocloramina	0,0064	0,031991	31,99052

**Tabela B.57:** Experimento 4.5, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,39	3870	1993,28	75,2	32,93	98,35
6	0,39	3870	1993,28	72,0	31,44	98,42
12	0,39	3870	1993,28	69,1	30,09	98,49
18	0,40	3870	1993,28	68,3	29,72	98,51
24	0,40	3870	1993,28	67,9	29,53	98,52
30	0,40	3870	1993,28	66,7	28,97	98,55

**Tabela B.58:** Experimento 4.5, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com a solução de cloraminas, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,54	3920	2019,88	47,8	20,16	99,00
6	0,54	3910	2014,56	47,9	20,21	99,00
12	0,53	3910	2014,56	46,9	19,74	99,02
18	0,54	3910	2014,56	46,4	19,51	99,03
24	0,55	3920	2019,88	46,2	19,42	99,04
30	0,55	3920	2019,88	46,1	19,37	99,04

**Tabela B.59:** Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o primeiro dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0005	0	0
0	1	Monocloramina	0,0148	0,082	40,9
0	1	Cloro livre	0,0005	0	0
0	1	Monocloramina	0,0145	0,080	40,0
3	1	Cloro livre	0	0	0
3	1	Monocloramina	0,0132	0,072	36,1
3	1	Cloro livre	0	0	0
3	1	Monocloramina	0,0134	0,073	36,7
0	3	Cloro livre	0,0008	0	0
0	3	Monocloramina	0,0191	0,107	53,6
0	3	Cloro livre	0,0025	0,009	4,4
0	3	Monocloramina	0,0286	0,163	81,7
2	3	Cloro livre	0,0028	0,011	5,3
2	3	Monocloramina	0,022	0,124	62,2
2	3	Cloro livre	0,0016	0,004	1,8
2	3	Monocloramina	0,0168	0,093	46,8

**Tabela B.60:** Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o segundo dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0013	0,002	0,9
0	1	Monocloramina	0,0159	0,088	44,1
0	1	Cloro livre	0,0006	0	0
0	1	Monocloramina	0,0142	0,078	39,0
3	1	Cloro livre	0,0013	0,002	0,9
3	1	Monocloramina	0,018	0,101	50,3
3	1	Cloro livre	-0,0003	0	0
3	1	Monocloramina	0,011	0,059	59,2
0	3	Cloro livre	0,0003	0	0
0	3	Monocloramina	0,0121	0,066	32,9
0	3	Cloro livre	-0,0002	0	0
0	3	Monocloramina	0,0101	0,054	26,9
2	3	Cloro livre	0,0008	0	0
2	3	Monocloramina	0,0174	0,097	48,6
2	3	Cloro livre	0,0003	0	0
2	3	Monocloramina	0,0126	0,069	34,4

**Tabela B.61:** Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o terceiro dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0007	0	0
0	1	Monocloramina	0,017	0,094	47,4
0	1	Cloro livre	0,0012	0,001	0,6
0	1	Monocloramina	0,0136	0,074	37,3
3	1	Cloro livre	0,0008	0	0
3	1	Monocloramina	0,0146	0,080	40,3
3	1	Cloro livre	-0,0001	0	0
3	1	Monocloramina	0,0101	0,054	26,9

**Tabela B.62:** Experimento 4.5, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o quarto dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0007	0	0
0	1	Monocloramina	0,0216	0,122	61,0
3	1	Cloro livre	-0,0001	0	0
3	1	Monocloramina	0,0183	0,102	51,2

**Tabela B.63:** Experimento 4.6, avaliação da membrana ACM1 nova utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,39	3860	1987,96	295,0	135,40	93,19
6	0,39	3860	1987,96	261,0	119,55	93,99
12	0,40	3860	1987,96	234,0	106,96	94,62
18	0,41	3860	1987,96	213,0	97,17	95,11
24	0,40	3860	1987,96	205,0	93,44	95,30
30	0,41	3850	1982,64	197,6	89,99	95,46

**Tabela B.64:** Experimento 4.6, avaliação da membrana ACM1 depois do contato com a solução de cloraminas, utilizando solução contendo 2000 ppm de NaCl.

Tempo (min)	Fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) $\times 10^{-5}$	Condutividade elétrica da alimentação ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl da alimentação (ppm)	Condutividade elétrica do permeado ( $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	Concentração de NaCl no permeado (ppm)	Retenção de NaCl (%)
0	0,80	3880	1998,60	123,3	55,36	97,23
6	0,80	3880	1998,60	121,3	54,43	97,28
12	0,80	3880	1998,60	119,3	53,49	97,32
18	0,79	3880	1998,60	118,9	53,31	97,33
24	0,79	3890	2003,92	117,3	52,56	97,38
30	0,78	3880	1998,60	116,6	52,23	97,39

**Tabela B.65:** Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o primeiro dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0052	0,025	25,0
0	1	Monocloramina	0,1941	1,143	1143,0
0	1	Dicloramina	0,1944	0	0
0	1	Cloro livre	0,0093	0,049	49,0
0	1	Monocloramina	0,1885	1,110	1110,0
0	1	Dicloramina	0,1883	0	0
3	1	Cloro livre	0,0118	0,063	63,0
3	1	Monocloramina	0,16	0,941	941,0
3	1	Dicloramina	0,16	0	0
3	1	Cloro livre	0,00188	0,010	10,0
3	1	Monocloramina	0,1607	0,946	946,0
3	1	Dicloramina	0,1605	0	0
7	1	Cloro livre	0,0035	0,014	14,0
7	1	Monocloramina	0,1405	0,826	826,0
7	1	Dicloramina	0,1405	0	0
7	1	Cloro livre	0,00108	0,005	5,0
7	1	Monocloramina	0,1393	0,819	819,0
7	1	Dicloramina	0,1398	0	0
10	1	Cloro livre	0,0046	0,021	21,0
10	1	Monocloramina	0,1239	0,728	728,0
10	1	Dicloramina	0,1242	0	0
10	1	Cloro livre	0,003	0,011	11,0
10	1	Monocloramina	0,1234	0,725	725,0
10	1	Dicloramina	0,1244	0	0

**Tabela B.66:** Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o segundo dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0,0046	0,021	21,0
0	1	Monocloramina	0,2331	1,375	1375,0
0	1	Dicloramina	0,2322	0	0
0	1	Cloro livre	0,00562	0,027	27,0
0	1	Monocloramina	0,2334	1,377	1377,0
0	1	Dicloramina	0,2326	0	0
3	1	Cloro livre	0,0046	0,021	21,0
3	1	Monocloramina	0,2003	1,180	1180,0
3	1	Dicloramina	0,1999	0	0
3	1	Cloro livre	0,0055	0,026	26,0
3	1	Monocloramina	0,2001	1,179	1179,0
3	1	Dicloramina	0,201	0	0
7	1	Cloro livre	0,0048	0,022	22,0
7	1	Monocloramina	0,1552	0,914	914,0
7	1	Dicloramina	0,1561	0	0
7	1	Cloro livre	0	0	0
7	1	Monocloramina	0,1567	0,922	922,0
7	1	Dicloramina	0,1567	0	0
10	1	Cloro livre	0,002	0,005	5,0
10	1	Monocloramina	0,1274	0,748	748,0
10	1	Dicloramina	0,1289	0,002	2,0
10	1	Cloro livre	0,0028	0,010	10,0
10	1	Monocloramina	0,1265	0,743	743,0
10	1	Dicloramina	0,1275	0	0

**Tabela B.67:** Experimento 4.6, análise da concentração do cloro livre e cloro combinado durante o terceiro dia de experimento.

Tempo (horas)*	Solução Preparada	Espécie	Absorbância	Concentração da solução diluída (ppm)	Concentração real (ppm)
0	1	Cloro livre	0	0	0
0	1	Monocloramina	0,1698	1	1000,0
0	1	Dicloramina	0,1705	0	0
0	1	Cloro livre	0,003	0,011	11,0
0	1	Monocloramina	0,1708	1,005	1005,0
0	1	Dicloramina	0,171	0	0
3	1	Cloro livre	0,0029	0,011	11,0
3	1	Monocloramina	0,1435	0,844	844,0
3	1	Dicloramina	0,1433	0	0
3	1	Cloro livre	0,0033	0,013	13,0
3	1	Monocloramina	0,1432	0,842	842,0
3	1	Dicloramina	0,143	0	0
7	1	Cloro livre	0,0035	0,015	15,0
7	1	Monocloramina	0,1251	0,735	735,0
7	1	Dicloramina	0,1256	0	0
7	1	Cloro livre	0,0026	0,009	9,0
7	1	Monocloramina	0,1249	0,734	734,0
7	1	Dicloramina	0,1244	0	0
10	1	Cloro livre	0,0032	0,013	13,0
10	1	Monocloramina	0,1124	0,656	656,0
10	1	Dicloramina	0,1128	0	0
10	1	Cloro livre	0,0038	0,016	16,0
10	1	Monocloramina	0,1122	0,658	658,0
10	1	Dicloramina	0,1124	0	0

## **Anexo A**

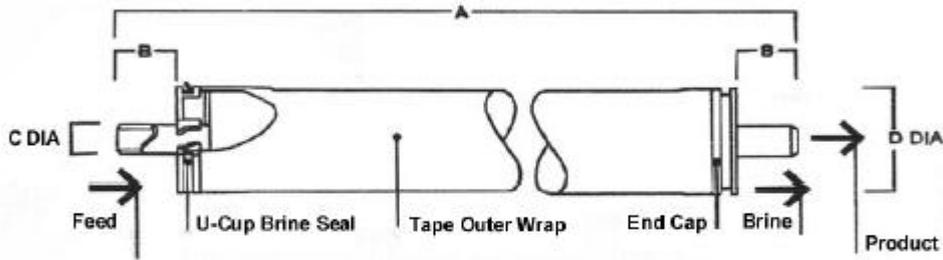
### **Dados dos Fabricantes Sobre as Membranas**

# FILMTEC

## 2.5" Brackish Water RO Element Specifications

	Product Water Flow Rate GPD (m <sup>3</sup> /D)	Minimum Salt Rejection Cl <sup>-</sup> (%)	Typical salt Rejection Cl <sup>-</sup> (%)
BW30-2514	150 (0.6)	96	98
BW30-2521	250 (0.95)	96	98
BW30-2540	600 (2.4)	96	98

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2000 PPM NaCl, 225 PSI (1.6 MPa), 77°F (25°C), pH 8, and recovery as indicated below. 2. Flow rates for individual elements may vary 15%



### Operating Conditions

Membrane Type	Thin-Film Composite
Maximum Operating Pressure	800 PSI (4.1 MPa)
Maximum Operating Temperature	113°F (45°C)
Maximum Feed turbidity	1 NTU
Free Chlorine Tolerance	<0.1 PPM
pH Range:	
Continuous operation	2 - 11
Short-term (30 min) Cleaning	1 - 12
Maximum Feed Flow	6 GPM (23 LPM)
Maximum Feed Silt Density Index	SDI 5

Single Element Recovery (Permeate Flow to Feed Flow)	Recovery	Dimensions (inches)			
		A	B	C	D
BW30-2514	0.05	14.0	1.1	0.75	2.4
BW30-2521	0.08	21.0	1.1	0.75	2.4
BW30-2540	0.15	40.0	1.1	0.75	2.4

3. Consult Filmtec's most recent DESIGN GUIDELINES for multiple element applications and recommended element recovery rates for various feed sources.  
 4. For more information, contact a Film Tec representative.

6. Element to fit 2.46 inch I.D. pressure vessel.

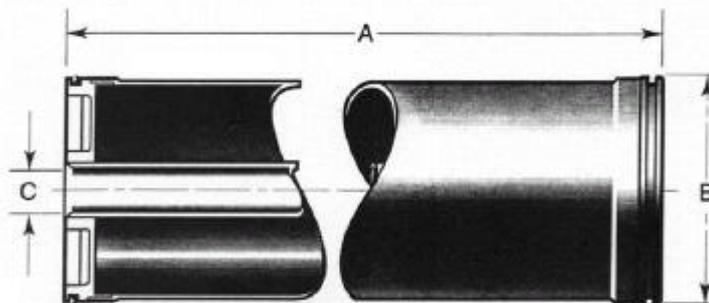


**PRODUCT SPECIFICATION**

**8" ACM™ RO Element Series**

Model	Permeate flow GPD (m³/day)*	Average Salt Rejection (%)	Minimum Salt Rejection (%)
8040-ACM1-TSA	7,500 (28)	99.5	99.0
8040-ACM2-TSA	9,000 (34)	99.5	99.0
8040-ACM3-TSA	10,500 (39.7)	99.2	98.5

Performance based on the following test conditions: 2000 ppm NaCl, 225 psi, 25°C, 15% recovery, pH 8, 30 minutes operation.



**DESIGN DATA**

Membrane Type.....	ACM™ Fully Aromatic Polyamide Advanced Composite Membrane
Configuration.....	Spiral Wound, Fiberglass Outer Wrap
Recommended Applied Pressure.....	100 - 300 psi (0.7 - 2.1 MPa)
Maximum Applied Pressure.....	600 psi (4.1 MPa)
Recommended Operating Temperature.....	35 - 113°F (2 - 45°C)
Feedwater pH Range.....	4 - 11 continuous
Chlorine Tolerance.....	<0.1 ppm
Maximum Feed Flow.....	80 GPM (18 m³/hr)
Minimum Brine Flow / Permeate Flow Ratio.....	5:1
Maximum SDI (15 minutes).....	5.0
Maximum Turbidity.....	1 NTU

Element Weight	Length (A)	Diameter (B)	Permeate Tube (C)
45 (20)	40.0 (1016)	7.9 (202)	1.5 (38.1)

Units in pounds and inches, units in parenthesis in kg. and mm.

\* Permeate flow is clean water flux at standard conditions above. Not applicable for all feedwater conditions. Individual element's permeate flow may vary ± 15%.

**TriSep Corporation**

93 South La Patera Lane • Goleta, California 93117, U.S.A.  
Phone: (805) 964-8003 • Fax: (805) 964-1235 • E-Mail: apps@trisep.com

(597)